

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-170003

(43)Date of publication of application : 30.06.1997

(51)Int.Cl.

B22F 1/00

C01G 49/06

G11B 5/70

G11B 5/84

H01F 1/00

(21)Application number : 08-297453

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 18.10.1996

(72)Inventor : HAYASHI KAZUYUKI

IWASAKI KEISUKE

TANAKA YASUYUKI

MORII HIROKO

(30)Priority

Priority number : 07297852 Priority date : 20.10.1995 Priority country : JP

(54) HEMATITE GRAIN POWDER FOR MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING METALLIC MAGNETIC GRAIN POWDER CONSISTING ESSENTIALLY OF IRON, NONMAGNETIC SUBSTRATE OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING THE HEMATITE GRAIN POWDER, MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING THE NONMAGNETIC SUBSTRATE AND PRODUCTION OF THE HEMATITE GRAIN POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonmagnetic grain powder for a nonmagnetic substrate with the deterioration of the magnetic characteristic suppressed by heating an acicular goethite grain coated with an antisintering agent to densify it, wet-crushing and then heat-treating the grain.

SOLUTION: An acicular goethite grain with the surface coated with an antisintering agent or an acicular goethite grain is heated and densified to obtain an acicular hematite grain, which is heated to $\geq 550^{\circ}\text{C}$ to obtain a densified hematite grain. A slurry contg. the densified acicular hematite grain is wet-crushed, and then the slurry is heat-treated at $\geq \text{pH}13$ and $\geq 80^{\circ}\text{C}$. The obtained grain is filtered off, washed with water and dried. Consequently, a hematite grain powder for the nonmagnetic substrate of a magnetic recording medium having $\leq 0.3\mu\text{m}$ average major axis, ≤ 1.50 major axis distribution as a geometrical standard deviation and $\geq 35\text{m}^2/\text{g}$ BET specific surface and with the soluble sodium salt content controlled to $\leq 150\text{ppm}$, expressed in terms of SO_4 , is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3509837

[Date of registration]

09.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

JP-A-1-170003

published on June 30, 1997

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-170003

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 1/00			B 2 2 F 1/00	X
				D
C 0 1 G 49/06			C 0 1 G 49/06	A
G 1 1 B 5/70			G 1 1 B 5/70	
5/84		7303-5D	5/84	Z
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 26 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-297453	(71) 出願人	000166443 戸田工業株式会社 広島県広島市西区横川新町7番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)10月18日	(72) 発明者	林 一之 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸 田工業株式会社創造センター内
(31) 優先権主張番号	特願平7-297852	(72) 発明者	岩崎 敬介 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸 田工業株式会社創造センター内
(32) 優先日	平7(1995)10月20日	(72) 発明者	田中 泰幸 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸 田工業株式会社創造センター内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用ヘマタイト粒子粉末、該ヘマタイト粒子粉末を用いた磁気記録媒体の非磁性下地層、該非磁性下地層を用いた

(57) 【要約】

【課題】 鉄を主成分とする金属磁性粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用に好適なヘマタイト粒子粉末を工業的に得る。

【解決手段】 結合剤樹脂中における分散性が優れており、しかも、可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩が少なく、且つ、pH値が8以上である針状ヘマタイト粒子粉末は、粒子表面が焼結防止剤で被覆されている針状ヘマタイト粒子又は低密度針状ヘマタイト粒子を、550℃以上の温度で加熱して高密度化された針状ヘマタイト粒子を得、次いで、湿式粉碎した後、pH値が13以上、温度80℃以上で加熱処理することにより得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均長軸径が0.3 μ m以下、粒子の長軸径の分布が幾何標準偏差値で1.50以下、BET比表面積値が35m²/g以上であって、粉体pH値が8以上、且つ、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で300ppm以下、可溶性硫酸塩の含有量がSO₄換算で150ppm以下である高密度化された針状ヘマタイト粒子粉末からなることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用ヘマタイト粒子粉末。

【請求項2】 粒子表面がアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種で被覆されている請求項1記載の針状ヘマタイト粒子粉末からなることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用ヘマタイト粒子粉末。

【請求項3】 非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録媒体の非磁性下地層において、前記非磁性粒子粉末が請求項1又は請求項2記載の針状ヘマタイト粒子粉末であることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層。

【請求項4】 非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる非磁性下地層と該非磁性下地層の上に形成される鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録層とからなる磁気記録媒体において、前記非磁性粒子粉末が請求項1又は請求項2記載の針状ヘマタイト粒子粉末であることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体。

【請求項5】 粒子表面が焼結防止剤で被覆されている針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイト粒子を加熱脱水して得られた針状ヘマタイト粒子を550℃以上の温度で加熱して高密度化された針状ヘマタイト粒子を得、該高密度化された針状ヘマタイト粒子を含むスラリーを湿式粉碎した後、該スラリーをpH値13以上、温度80℃以上で加熱処理し、次いで、濾別、水洗、乾燥することにより請求項1記載の針状ヘマタイト粒子を得ることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用ヘマタイト粒子粉末の製造法。

【請求項6】 粒子表面が焼結防止剤で被覆されている針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイト粒子を加熱脱水して得られた針状ヘマタイト粒子を550℃以上の温度で加熱して高密度化された針状ヘマタイト粒子を得、該高密度化された針状ヘマタイト粒子を含むスラリーを湿式粉碎した後、該スラリーをpH値13以上、温度80℃以上で加熱処理し、次いで、濾別、水洗して得られる針状ヘマタイト粒子を水中に再分散させて水懸濁液と

し、該水懸濁液中にアルミニウム化合物、ケイ素化合物又は当該両化合物を含む水溶液を添加混合することにより請求項2記載の針状ヘマタイト粒子を得ることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用ヘマタイト粒子粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用に好適なヘマタイト粒子粉末、即ち、結合剤樹脂中における分散性が優れており、しかも、可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩の含有量が少なく、且つ、粉体pH値が8以上である針状ヘマタイト粒子粉末を提供するのである。

【0002】

【従来の技術】近年、ビデオ用、オーディオ用磁気記録再生用機器の長時間記録化、小型軽量化が進むにつれて、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に対する高性能化、即ち、高密度記録化、高出力特性、殊に周波数特性の向上、低ノイズ化の要求が益々強まっている。

【0003】磁気記録媒体のこれら諸特性を向上させるために、磁性粒子粉末の高性能化及び磁性層の薄層化の両面から、種々の試みがなされている。

【0004】先ず、磁性粒子粉末の高性能化について述べる。

【0005】磁気記録媒体に対する上記のような要求を満足させる為に適した磁性粒子粉末の特性は、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有することである。

【0006】近年、高出力並びに高密度記録に適する磁性粒子粉末として針状ゲータイト粒子又は針状ヘマタイト粒子を還元性ガス中で加熱還元することにより得られる鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末が広く知られている。

【0007】鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末は、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有するものであるが、磁気記録媒体用に使用される鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末は、1 μ m以下、殊に、0.01～0.3 μ m程度の非常に微細な粒子である為、腐蝕しやすく、磁気特性が劣化し、殊に、飽和磁化及び保磁力の減少をきたすという欠点がある。

【0008】従って、磁性粒子粉末として鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の特性を長期に亘って維持するためには、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子の腐蝕を極力抑制することが強く要求される。

【0009】次に、磁気記録層の薄層化について述べる。

【0010】近時におけるビデオテープの高画像高画質

化に対する要求は益々強まっており、従来のビデオテープに比べ、記録されるキャリアー信号の周波数が益々高くなっている。即ち、短波長領域に移行しており、その結果、磁気テープの表面からの磁化深度が著しく浅くなっている。

【0011】短波長信号に対して、磁気記録媒体の高出力特性、殊に、S/N比を向上させる為には、磁気記録層の薄層化が強く要求されている。この事実、例えば、株式会社総合技術センター発行「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」（1982年）第312頁の「…塗布型テープにおける高密度記録のための条件は、短波長信号に対して、低ノイズで高出力特性を保持できることであるが、その為には保磁力 H_c と残留磁化 B_r が…共に大きいことと塗布膜の厚みがより薄いことが必要である。…」なる記載の通りである。

【0012】磁気記録層の薄層化が進む中で、いくつかの問題が生じている。第一に、磁気記録層の平滑化と厚みむらの問題であり、周知の通り、磁気記録層を平滑で厚みむらがないものとするためには、ベースフィルムの表面もまた平滑でなければならない。この事実、例えば、工学情報センター出版部発行「磁気テープ—ヘッド走行系の摩擦摩耗発生要因とトラブル対策—総合技術資料集（—以下、総合技術資料集という—）」（昭和62年）第180及び181頁の「…硬化後の磁性層表面粗さは、ベースの表面粗さ（バック面粗さ）に強く依存し両者はほぼ比例関係にあり、…磁性層はベースの上に塗布されているからベースの表面を平滑にすればするほど均一で大きなヘッド出力が得られS/Nが向上する。…」なる記載の通りである。

【0013】第二に、ベースフィルムもまた磁性層の薄層化と同様に薄層化が進んでおり、その結果、ベースフィルムの強度が問題となってきている。この事実、例えば、前出「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」第77頁の「…高密度記録化が今の磁気テープに課せられた大きなテーマであるが、このことは、テープの長さを短くしてカセットを小型化していく上でも、また長時間記録に対しても重要となってくる。このためにはフィルムベースの厚さを減らすことが必要な訳である。…このように薄くなるにつれてテープのスティフネスが急激に減少してしまうためレコーダーでのスムーズな走行がむずかしくなる。ビデオテープの薄型化にともない長手方向、幅方向両方向に渡ってのこのスティフネスの向上が大いに望まれている。…」なる記載の通りである。

【0014】第三に、磁性粒子の微粒子化と磁気記録層の薄膜化とによって光透過率が大きくなるという問題である。即ち、磁気テープ、特にビデオテープ等の磁気記録媒体の走行の停止は、磁気記録媒体の光透過率の大きい部分をビデオデッキによって検知することにより行われている。磁気記録媒体の薄層化や磁気記録層中に分散

されている磁性粒子粉末の超微粒子化に伴って磁気記録層全体の光透過率が大きくなるとビデオデッキによる検知が困難となる為、磁気記録層にカーボンブラック等を添加して光透過率を小さくすることが行われている。そのため、現行のビデオテープにおいては磁気記録層へのカーボンブラック等の添加は必須となっている。

【0015】しかし、非磁性のカーボンブラック等の添加は、高密度記録化を阻害するばかりでなく、薄層化をも阻害しており、磁気テープの表面からの磁化深度を浅くして、磁気テープの薄層化をより進めるためには、磁気記録層に磁性粒子粉末以外の非磁性粒子粉末を添加することは望ましくない。

【0016】そこで、非磁性支持体上にヘマタイト粒子等の非磁性粒子粉末を結合剤中に分散させる非磁性下地層を少なくとも一層設けることにより、光透過率を改善するとともに表面性の悪化や電磁変換特性を劣化させる等の問題を解決することが提案され、実用化されている。（特公平6-93297号公報、特開昭62-159338号公報、特開昭63-187418号公報、特開平4-167225号公報、特開平4-325915号公報、特開平5-73882号公報、特開平5-182177号公報、特開平5-347017号公報、特開平6-60362号公報等）

【0017】

【発明が解決しようとする課題】非磁性粒子を結合剤樹脂中に分散させて表面平滑性と強度に優れている磁気記録媒体の非磁性下地層を提供することができるとともに、当該非磁性下地層の上に磁気記録層を設けた場合に、光透過率が小さく、平滑で厚みむらのない薄層の磁気記録層を得ることができ、しかも、磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕を抑制することができる非磁性下地層用非磁性粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、このような非磁性粒子粉末は未だ得られていない。

【0018】即ち、前出特開昭63-187418号公報等に記載されている通り、非磁性下地層用非磁性粒子粉末としてヘマタイト粒子粉末を用いた場合には、非磁性下地層の表面平滑性と強度を向上させることができ、当該非磁性下地層の上に磁気記録層を設けた場合に、磁気記録層の光透過率を小さく、平滑で厚みむらのない薄層にすることができることが報告されているが、磁気記録媒体の製造後、磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕が生じ、大幅な磁気特性の減少をきたすという問題が指摘されている。

【0019】そこで、本発明は、非磁性下地層の表面平滑性と強度を向上させることができ、当該非磁性下地層の上に磁気記録層を設けた場合に、磁気記録層の光透過率を小さく、平滑で厚みむらのない薄層にすることができるとともに、磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気特性の劣化

を抑制することができる非磁性下地層用非磁性粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0020】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0021】即ち、本発明は、平均長軸径が $0.3\mu\text{m}$ 以下、粒子の長軸径の分布が幾何標準偏差値で 1.50 以下、BET比表面積値が $35\text{m}^2/\text{g}$ 以上であって、粉体pH値が 8 以上、且つ、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で 300ppm 以下、可溶性硫酸塩の含有量が SO_4 換算で 150ppm 以下である高密度化された針状ヘマタイト粒子粉末からなることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用ヘマタイト粒子粉末、必要により、粒子表面がアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種で被覆されている前記針状ヘマタイト粒子粉末からなることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用ヘマタイト粒子粉末、非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録媒体の非磁性下地層において、非磁性粒子粉末が前記いずれかの針状ヘマタイト粒子粉末からなることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用ヘマタイト粒子粉末、非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される非磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる非磁性下地層と該非磁性下地層の上に形成される鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂とを含む塗膜組成物からなる磁気記録層とからなる磁気記録媒体において、前記非磁性粒子粉末が前記いずれかの針状ヘマタイト粒子粉末からなることを特徴とする磁気記録媒体である。

【0022】また、本発明は、粒子表面が焼結防止剤で被覆されている針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイト粒子を加熱脱水して得られた針状ヘマタイト粒子を 550°C 以上の温度で加熱して高密度化された針状ヘマタイト粒子を得、該高密度化された針状ヘマタイト粒子を含むスラリーを湿式粉碎した後、該スラリーをpH値 13 以上、温度 80°C 以上で加熱処理し、次いで、濾別、水洗、乾燥するか、または、必要により、濾別、水洗して得られる針状ヘマタイト粒子を水中に再分散させて水懸濁液とし、該水懸濁液中にアルミニウム化合物、ケイ素化合物又は当該両化合物を含む水溶液を添加混合することにより前記いずれかの針状ヘマタイト粒子を得ることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用ヘマタイト粒子粉末の製造法である。

【0023】次に、本発明実施にあたっての諸条件について述べる。

【0024】本発明に係るヘマタイト粒子粉末について

述べる。

【0025】平均長軸径が $0.3\mu\text{m}$ 以下、粒子の長軸径の分布が幾何標準偏差値で 1.50 以下、BET比表面積値が $35\text{m}^2/\text{g}$ 以上であって、粉体pH値が 8 以上、且つ、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で 300ppm 以下、可溶性硫酸塩の含有量が SO_4 換算で 150ppm 以下である高密度化された針状粒子である。

【0026】ここで、針状粒子とは、軸比（平均長軸径：平均短軸径、以下、単に「軸比」という。）が $2:1$ 以上、好ましくは $3:1$ 以上の粒子が好ましく、ビヒクル中での分散性を考慮すれば、その上限値は、 $20:1$ 以下、好ましくは $10:1$ 以下の粒子が好ましい。粒子の形状は、針状はもちろん、紡錘状、米粒状等であってもよい。

【0027】軸比が 2 未満の場合には、所望の塗膜強度が得られ難くなる。

【0028】ヘマタイト粒子の平均長軸径が $0.005\mu\text{m}$ 未満の場合には、ビヒクル中における分散が困難となる。平均長軸径が $0.3\mu\text{m}$ を超える場合には、粒子サイズが大きすぎる為、塗膜の表面平滑性を害するので好ましくない。ビヒクル中における分散性及び塗膜の表面平滑性を考慮すれば $0.02\sim0.2\mu\text{m}$ が好ましい。

【0029】ヘマタイト粒子の平均短軸径が $0.0025\mu\text{m}$ 未満の場合には、ビヒクル中における分散が困難となる為に好ましくない。平均短軸径が $0.15\mu\text{m}$ を超える場合には、粒子サイズが大きすぎる為、塗膜の表面平滑性を害するので好ましくない。ビヒクル中における分散性及び塗膜の表面平滑性を考慮すれば $0.01\sim0.10\mu\text{m}$ が好ましい。

【0030】本発明におけるヘマタイト粒子の高密度化の程度は、BET法により測定した比表面積 S_{BET} 値と電子顕微鏡写真に示されている粒子から計測された長軸径及び短軸径から算出した表面積 S_{TEM} 値との比で示した。

【0031】 $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}$ の値が 0.5 未満の場合には、ヘマタイト粒子の高密度化が達成されてはいるが、粒子及び粒子相互間の焼結により癒着し、粒子径が増大しており、塗膜の表面平滑性が十分ではない。 $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}$ の値が 2.5 を超える場合には、高密度化が十分ではなく、粒子表面に多数のポアが存在し、ビヒクル中における分散性が不十分となる。塗膜の表面平滑性及びビヒクル中における分散性を考慮すると $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}$ の値は $0.7\sim2.0$ が好ましく、より好ましくは $0.8\sim1.6$ である。

【0032】ヘマタイト粒子の長軸径の粒度分布は幾何標準偏差値で 1.50 以下である。 1.5 を超える場合には、存在する粗大粒子が塗膜の表面平滑性に悪影響を与える為に好ましくない。塗膜の表面平滑性を考慮す

ば、好ましくは1.40以下、より好ましくは1.35以下である。工業的な生産性を考慮すれば得られるヘマタイト粒子の長軸径の粒度分布の下限値は、幾何標準偏差値で1.01である。

【0033】ヘマタイト粒子のBET比表面積値は35 m²/g以上である。35 m²/g未満の場合には、ヘマタイト粒子が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、塗膜の表面平滑性に悪影響を与える。好ましくは40 m²/g以上、より好ましくは45 m²/g以上であり、その上限値は150 m²/gである。ビヒクル中における分散性を考慮すると好ましくは100 m²/g以下、より好ましくは80 m²/g以下である。

【0034】ヘマタイト粒子の粉体pH値は8以上である。粉体pH値が8未満の場合には、非磁性下地層の上に形成されている磁気記録層に含まれる鉄を主体とする金属磁性粒子粉末を徐々に腐蝕させ、磁気特性の劣化を引き起こす。鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕防止効果を考慮すると、粉体pH値は8.5以上が好ましく、より好ましくは粉体pH値が9.0以上である。その上限値は粉体pH値が12以下、好ましくは粉体pH値11以下、より好ましくは粉体pH値10.5以下である。

【0035】ヘマタイト粒子の可溶性ナトリウム塩の含有量はNa換算で300ppm以下である。300ppmを超える場合には、非磁性下地層の上に形成されている磁気記録層に含まれる鉄を主体とする金属磁性粒子粉末を徐々に腐蝕させ、磁気特性の劣化を引き起こす。また、ビヒクル中におけるヘマタイト粒子の分散特性が害されやすくなったり、磁気記録媒体の保存状態、特に湿度の高い環境下においては白華現象を生じる場合がある。鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕防止効果を考慮すると、好ましくは250ppm以下、より好ましくは200ppm以下、更により好ましくは150ppm以下である。生産性等の工業性を考慮すれば、その下限値は0.01ppm程度である。

【0036】ヘマタイト粒子の可溶性硫酸塩の含有量はSO₄換算で150ppm以下である。150ppmを超える場合には、非磁性下地層の上に形成されている磁気記録層に含まれる鉄を主体とする金属磁性粒子粉末を徐々に腐蝕させ、磁気特性の劣化を引き起こす。また、ビヒクル中におけるヘマタイト粒子の分散特性が害されやすくなったり、磁気記録媒体の保存状態、特に湿度の高い環境下においては白華現象を生じる場合がある。鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕防止効果を考慮すると、好ましくは70ppm以下、より好ましくは50ppm以下である。生産性等の工業性を考慮すれば、その下限値は0.01ppm程度である。

【0037】本発明に係るヘマタイト粒子は、必要により、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、

ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種で粒子表面が被覆されていてもよい。粒子表面が被覆物で被覆されている針状ヘマタイト粒子は、ビヒクル中に分散させる場合に、結合剤樹脂とのなじみがよく、容易に所望の分散度が得られ易い。

【0038】上記被覆物の量は、ヘマタイト粒子に対しアルミニウムの水酸化物やアルミニウムの酸化物はAl換算で、ケイ素の水酸化物やケイ素の酸化物はSiO₂換算で0.01~50重量%が好ましい。0.01重量%未満である場合には、添加による分散性向上効果が殆どなく、50.00重量%を超える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上に添加する意味がない。ビヒクル中の分散性と生産性を考慮すれば、0.05~20重量%がより好ましい。

【0039】本発明に係る磁気記録媒体の非磁性下地層は、非磁性支持体上に針状ヘマタイト粒子粉末と結合剤樹脂と溶剤とを含む非磁性塗料を塗布し塗膜を形成した後、乾燥することにより得られる。

【0040】非磁性支持体としては、現在、磁気記録媒体に汎用されているポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等の合成樹脂フィルム、アルミニウム、ステンレス等金属の箔や板および各種の紙を使用することができ、その厚みは、その材質により種々異なるが、通常好ましくは1.0~300μm、より好ましくは2.0~200μmである。磁気ディスクの場合、非磁性支持体としてはポリエチレンテレフタレートが通常用いられ、その厚みは、通常50~300μm、好ましくは60~200μmである。磁気テープの場合は、ポリエチレンテレフタレートの場合、その厚みは、通常3~100μm、好ましくは4~20μm、ポリエチレンナフタレートの場合、その厚みは、通常3~50μm、好ましくは4~20μm、ポリアミドの場合、その厚みは、通常2~10μm、好ましくは3~7μmである。

【0041】本発明における非磁性支持体上に塗膜組成物を塗布して乾燥させた後の下地層の塗膜厚さは、0.2~10.0μmの範囲である。0.2μm未満の場合には、非磁性支持体の表面粗さを改善することができないばかりか、強度も不十分である。薄層の磁気記録媒体を得るためには上限値は10.0μm程度が好ましく、より好ましくは0.5~5.0μmの範囲である。

【0042】結合剤樹脂としては、現在、磁気記録媒体の製造にあたって汎用されている塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ウレタン樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルマレイン酸ウレタンエラストマー、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース等セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリブタジエン等の合成ゴム系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイソシアネートポリマー、電子線硬化型アクリ

ルウレタン樹脂等とその混合物を使用することができる。また、各結合剤樹脂には $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OPO_3M_2$ 、 $-NH_2$ 等の極性基(但し、MはH、Na、Kである。)が含まれていてもよい。

【0043】針状ヘマタイト粒子粉末と結合剤樹脂との配合割合は、結合剤樹脂100重量部に対し、針状ヘマタイト粒子が5~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。

【0044】尚、非磁性下地層に、通常の磁気記録媒体の製造に用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を、必要により、添加してもよい。

【0045】本発明に係る針状ヘマタイト粒子を含有する非磁性下地層は、塗膜の光沢度が190~280%、好ましくは195~280%、より好ましくは200~280%、塗膜表面粗度Raが2.0~10.0nm、好ましくは2.0~9.0nm、より好ましくは2.0~8.0nmである。

【0046】磁気記録媒体は、非磁性支持体上に形成された非磁性下地層の上に、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂と溶剤とを含む塗膜組成物を塗布し塗布膜を形成した後、乾燥して磁気記録層を形成することにより得られる。

【0047】鉄を主成分とする針状金属磁性粒子は、平均長軸径が0.01~0.50 μm 、好ましくは0.03~0.30 μm であって、軸比が3:1以上、好ましくは5:1以上の粒子であり、ビヒクル中での分散性を考慮すれば、その上限値は、15:1以下、好ましくは10:1以下の粒子であり、粒子の形状は、針状はもちろん、紡錘状、米粒状等であってもよい。

【0048】その組成は、鉄を50~99重量%、好ましくは60~95重量%含有している粒子であり、必要により、鉄以外のCo、Al、Ni、P、Si、B、Nd、La、Y等を含有していてもよい。

【0049】鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末の磁気特性は、高密度記録等の特性を考慮すれば、保磁力は1200~3200Oeが好ましく、より好ましくは1500~2500Oeであり、飽和磁化は100~170emu/gが好ましく、より好ましくは130~150emu/gである。

【0050】磁気記録層における結合剤樹脂には、前記非磁性下地層を形成するのに用いた結合剤樹脂を使用することができる。

【0051】非磁性下地層上に塗膜組成物を塗布して乾燥させた後の磁気記録層の塗膜厚さは、0.01~5.0 μm の範囲である。0.01 μm 未満の場合には、均一な塗布が困難で塗りむら等の現象が出やすくなるため好ましくない。5.0 μm を越える場合には、反磁界の影響のため、所望の電磁変換特性が得られにくくなる。好ましくは0.05~1.0 μm の範囲である。

【0052】磁気記録層における鉄を主成分とする針状

金属磁性粒子粉末と結合剤樹脂との配合割合は、結合剤樹脂100重量部に対し、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末が200~2000重量部、好ましくは300~1500重量部である。

【0053】磁気記録層中には、通常用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

【0054】本発明に係る針状ヘマタイト粒子を含有する非磁性下地層を有する磁気記録媒体は、保磁力が900~3500Oe、好ましくは1000~3500Oe、角形比(残留磁束密度Br/飽和磁束密度Bm)が0.85~0.95、好ましくは0.86~0.95、塗膜の光沢度が200~300%、好ましくは210~300%、塗膜表面粗度Raが10.0nm以下、好ましくは2.0~9.0nm、より好ましくは2.0~8.0nm、塗膜の線吸収係数が1.10~2.00 μm^{-1} 好ましくは1.20~2.00 μm^{-1} 、保磁力の変化率(%)で示す腐蝕性が10.0%以下、好ましくは9.5%以下、Bmの変化率(%)で示す腐蝕性が10.0%以下、好ましくは9.5%以下である。

【0055】本発明に係る針状ヘマタイト粒子粉末の製造法について述べる。

【0056】本発明に係る針状ヘマタイト粒子粉末は、①第一鉄塩水溶液に当量以上の水酸化アルカリ水溶液を加えて得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液をpH11以上にて80℃以下の温度で酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト粒子を生成させる方法、②第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ水溶液とを反応させて得られるFeCO₃を含む懸濁液を、必要により熟成した後、酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させる方法、③第一鉄塩水溶液に当量未満の水酸化アルカリ水溶液又は炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、該針状ゲータイト核粒子を含む第一鉄塩水溶液に、該第一鉄塩水溶液中のFe²⁺に対し当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加した後、酸素含有ガスを通気して前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法及び④第一鉄水溶液と当量未満の水酸化アルカリ又は炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、酸性乃至中性領域で前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法等、通常の方法により得られた針状ゲータイト粒子を前駆体粒子とし、該針状ゲータイト粒子を加熱脱水することにより得られる。

【0057】尚、ゲータイト粒子の生成反応中に、粒子の長軸径、短軸径、軸比等の諸特性向上の為に通常添加されているNi、Zn、P、Si、Al等の異種元素が

添加されていても支障はない。得られる針状ゲータイト粒子粉末は、通常、可溶性ナトリウム塩をNa換算で300～1500ppm、可溶性硫酸塩をSO₄換算で100～3000ppm含有しており、BET比表面積値は50～250m²/g程度である。

【0058】本発明に係る高密度化された針状ヘマタイト粒子粉末は、上記針状ゲータイト粒子粉末、または、該針状ゲータイト粒子粉末を加熱脱水して得られる低密度針状ヘマタイト粒子を550℃以上で高温加熱処理することにより得られる。針状ゲータイト粒子の粒子形態を保持継承した高密度化針状ヘマタイト粒子を得るためには、後者の加熱脱水して得られる針状ヘマタイト粒子を用いることが好ましい。

【0059】高密度化のための高温加熱処理に先立って、あらかじめ焼結防止剤で被覆処理しておくことが必要である。粒子表面が焼結防止剤で被覆されている針状ゲータイト粒子粉末は、通常、可溶性ナトリウム塩をNa換算で500～2000ppm、可溶性硫酸塩をSO₄換算で300～3000ppm含有しており、BET比表面積値は50～250m²/g程度である。焼結防止剤による被覆処理は、針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイト粒子を加熱脱水して得られる針状ヘマタイト粒子を含む水懸濁液中に焼結防止剤を添加し、混合攪拌した後、濾別、水洗、乾燥すればよい。

【0060】焼結防止剤としては、通常使用されるヘキサメタリン酸ナトリウム、ポリリン酸、オルトリン酸等のリン化合物、3号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ等のケイ素化合物、ホウ酸等のホウ素化合物、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩や、アルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩、アルミナゾル等のアルミニウム化合物、硫酸チタンル等のチタン化合物を使用することができる。

【0061】低密度の針状ヘマタイト粒子は、粒子表面に焼結防止剤が被覆されている針状ゲータイト粒子を250～400℃の温度範囲で低温加熱すればよい。低密度ヘマタイト粒子粉末は、通常、可溶性ナトリウム塩をNa換算で500～2000ppm、可溶性硫酸塩をSO₄換算で300～4000ppm含有しており、BET比表面積値は70～350m²/g程度である。加熱温度が250℃未満の場合には、脱水反応に長時間を要する。加熱温度が400℃を超える場合には、脱水反応が急激に生じ、粒子の形状が崩れやすくなったり、粒子相互間の焼結を引き起こすことになり好ましくない。加熱処理して得られる針状ヘマタイト粒子は、ゲータイト粒子からH₂Oが脱水され、脱水孔を多数有する低密度粒子であり、BET比表面積値が前駆体粒子である針状ゲータイト粒子の1.2～2倍程度となる。

【0062】次いで、低密度ヘマタイト粒子粉末は、5

50℃以上で高温加熱して高密度化された針状ヘマタイト粒子とする。加熱温度の上限値は好ましくは850℃である。高密度ヘマタイト粒子粉末は、通常、可溶性ナトリウム塩をNa換算で500～4000ppm、可溶性硫酸塩をSO₄換算で300～5000ppm含有しており、BET比表面積値は35～150m²/g程度である。加熱温度が550℃未満の場合には、高密度化が不十分であるためヘマタイト粒子の粒子内部及び粒子表面に脱水孔が多数存在しており、その結果、ビヒクル中における分散性が不十分であり、非磁性下地層を形成した時、表面平滑な塗膜が得られにくい。加熱温度が850℃を超える場合には、ヘマタイト粒子の高密度化は十分なされているが、粒子及び粒子相互間の焼結が生じるため、粒子径が増大し、同様に表面平滑な塗膜は得られにくい。

【0063】高密度化された針状ヘマタイト粒子は、乾式で粗粉碎をして粗粒をほぐした後、スラリー化し、次いで、湿式粉碎することにより更に粗粒をほぐす。湿式粉碎は、少なくとも44μm以上の粗粒が無くなるようにボールミル、サンドグライNDER、ダイノミル、コロイドミル等を用いて行えばよい。湿式粉碎の程度は44μm以上の粗粒が10%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは0%である。44μm以上の粗粒が10%を超えて残存していると、次工程におけるアルカリ水溶液中の処理効果が得られ難い。

【0064】粗粒を除去した針状ヘマタイト粒子を含むスラリーは、該スラリーに水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を添加してpH値を13以上に調整した後、80℃以上の温度で加熱処理する。

【0065】針状ヘマタイト粒子粉末を含むpH値が13以上のアルカリ性懸濁液の濃度は、50～250g/lが好ましい。

【0066】針状ヘマタイト粒子粉末を含むアルカリ性懸濁液中のpH値が13未満の場合には、ヘマタイト粒子の粒子表面に存在する焼結防止剤に起因する固体架橋を効果的に取りはずすことができず、粒子内部及び粒子表面に存在する可溶性ナトリウム塩、可溶性硫酸塩等の洗い出しができない。その上限は、pH値が14程度である。ヘマタイト粒子表面に存在する焼結防止剤に起因する固体架橋の取りはずしや可溶性ナトリウム塩、可溶性硫酸塩等の洗い出しの効果、更には、アルカリ性水溶液処理中にヘマタイト粒子表面に付着したナトリウム等のアルカリを除去するための洗浄効果を考慮すれば、pH値は13.1～13.8の範囲が好ましい。

【0067】針状ヘマタイト粒子粉末を含むpH値が13以上のアルカリ性水溶液の加熱温度は、80℃以上が好ましく、より好ましくは90℃以上ある。80℃未満の場合には、ヘマタイト粒子表面に存在する焼結防止剤に起因する固体架橋を効果的に取りはずすことが困難となる。加熱温度の上限値は103℃が好ましく、より好

ましくは100℃である。103℃を越える場合には、固体架橋は効果的に取りはずすことはできるが、オートクレーブ等が必要となったり、常圧下においては、被処理液が沸騰するなど工業的に有利でなくなる。

【0068】アルカリ水溶液中で加熱処理した針状ヘマタイト粒子は、常法により、濾別、水洗することにより、粒子内部及び粒子表面から洗い出した可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩やアルカリ水溶液処理中にヘマタイト粒子表面に付着したナトリウム等のアルカリを除去し、次いで、乾燥する。

【0069】水洗法としては、デカンテーションによって洗浄する方法、フィルターシクナーを使用して希釈法で洗浄する方法、フィルタープレスに通水して洗浄する方法等の工業的に通常使用されている方法を使用すればよい。

【0070】尚、高密度ヘマタイト粒子の粒子内部に含有されている可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩を水洗して洗い出しておけば、それ以降の工程、例えば、後出する被覆処理工程においてヘマタイト粒子の粒子表面に可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩が付着しても水洗により容易に除去することができる。

【0071】本発明に係る針状ヘマタイト粒子は、必要により、アルカリ水溶液中で加熱処理した後、常法により濾別、水洗し、次いで、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種により被覆される。

【0072】被覆処理は、針状ヘマタイト粒子を水溶液中に分散して得られる水懸濁液に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物又は当該両化合物を添加して混合攪拌することにより、または、必要により、pH値を調整することにより、前記針状ヘマタイト粒子の粒子表面に、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物を被着すればよく、次いで、濾別、水洗、乾燥、粉砕する。必要により、更に、脱気・圧密処理等を施してもよい。

【0073】本発明におけるアルミニウム化合物としては、前出焼結防止剤と同じものが使用できる。

【0074】アルミニウム化合物の添加量は、針状ヘマタイト粒子粉末に対しAl換算で0.01~50.00重量%である。0.01重量%未満である場合には、ビヒクル中における分散が不十分であり、50.00重量%を越える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上に添加する意味がない。

【0074】本発明におけるケイ素化合物としては、前出焼結防止剤と同じものが使用できる。

【0076】ケイ素化合物の添加量は、針状ヘマタイト粒子粉末に対しSiO₂換算で0.01~50.00重量%である。0.01重量%未満である場合には、ビヒクル中における分散が不十分であり、50.00重量%を越える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上

に添加する意味がない。

【0077】アルミニウム化合物とケイ素化合物とを併せて使用する場合には、針状ヘマタイト粒子粉末に対し、Al換算量とSiO₂換算量との総和で0.01~50.00重量%が好ましい。

【0078】

【作用】本発明において最も重要な点は、結合剤樹脂中における分散性が優れており、しかも、可溶性ナトリウムの含有量がNa換算で300ppm以下、可溶性硫酸塩の含有量がSO₄換算で150ppm以下であって、且つ、粉体pH値が8以上の高密度針状ヘマタイト粒子を、非磁性下地層用の非磁性粒子粉末として使用した場合には、該結合剤樹脂中における分散性が優れていることに起因して、非磁性下地層の表面平滑性と強度を向上させることができ、当該非磁性下地層の上に磁気記録層を設けた場合に、磁気記録層の光透過率を小さくし、平滑で厚みむらのない薄膜にすることができるとともに、磁気記録層中に分散させている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気特性の劣化を抑制することができるという事実である。

【0079】非磁性下地層の表面平滑性と非磁性支持体の強度をより向上させることができた理由について、本発明者は、高密度針状ヘマタイト粒子相互を強固に架橋して凝集させる原因となっている可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩を十分水洗除去することができたことに起因して、凝集物が解きほぐされて、実質的に独立している粒子とすることができ、その結果、ビヒクル中における分散性が優れた針状ヘマタイト粒子粉末が得られることによるものと考えている。

【0080】この事実について、以下に説明する。

【0081】前駆体として使用する針状ゲータイト粒子粉末は、前述した通り、各種製造法により製造される。

【0082】いずれの方法においても針状ゲータイト粒子を製造する主な原料が硫酸第一鉄である場合には当然反応母液中に硫酸塩〔SO₄²⁻〕が多量に存在するのである。

【0083】特に、酸性溶液中からゲータイト粒子を生成する場合には、同時に、Na⁺、SO₄²⁻等水可溶性硫酸塩を生じるとともに、反応母液にはK⁺、NH₄⁺、Na⁺等アルカリ金属を含んでいるので、アルカリ金属や硫酸塩を含む沈澱を生じ易く、この沈澱はRFe₂(SO₄)₃(OH)₃ (R=K⁺、NH₄⁺、Na⁺)で示される。これら沈澱物は難溶性の含硫酸塩で常法による水洗によっては除去することができない。この難溶性塩はその後の加熱処理工程において可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩になるが、この可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩は、高密度化のための高温加熱処理工程において針状ヘマタイト粒子の形状の変形、粒子相互間の焼結を防止するために必須である焼結防止剤によって、針状ヘマタイト粒子相互を架橋しながら粒子内部及び粒子表

面に強固に結合されることにより、針状ヘマタイト粒子相互間の凝集が一層強まる。その結果、殊に、粒子内部や凝集物内部に閉じ込められた可溶性硫酸塩や可溶性ナトリウム塩は、常法による水洗によって除去することが極めて困難となる。

【0084】硫酸第一鉄と水酸化ナトリウムとを用いてアルカリ性水溶液中で針状ゲータイト粒子を生成する場合には、同時に生成される硫酸塩は Na_2SO_4 であり、また、母液中に NaOH が存在し、これらは共に可溶性であるため針状ゲータイト粒子を十分水洗すれば本質的には Na_2SO_4 および NaOH を除去できるはずである。しかし、一般には針状ゲータイト粒子の結晶性が小さい為、水洗効率が悪く、常法により水洗した場合、なお、粒子中に可溶性硫酸塩 $[\text{SO}_4^{--}]$ 、可溶性ナトリウム塩 $[\text{Na}^+]$ 等水可溶性分を含んでいる。そして、この水可溶性分は、前述した通り、焼結防止剤によって針状ヘマタイト粒子相互を架橋しながら粒子内部及び粒子表面に強固に結合されることにより、針状ヘマタイト粒子相互間の凝集が一層強まる。その結果、殊に、粒子内部や凝集物内部に閉じ込められた可溶性硫酸塩や可溶性ナトリウム塩は、常法による水洗によって除去することが極めて困難となる。

【0085】上述した通り、可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩が焼結防止剤を介在して粒子内部や粒子表面及び凝集物内部に強く結合されている高密度ヘマタイト粒子は、湿式粉碎して粗粒をほぐした後、スラリーの pH 値を13以上に調整し、80℃以上の温度で加熱処理すると、アルカリ性水溶液が高密度ヘマタイト粒子の粒子内部まで十分浸透し、その結果、粒子内部や粒子表面及び凝集物内部に強く結合している焼結防止剤の結合力が徐々に弱まり、粒子内部や粒子表面及び凝集物内部から解離され、同時に水可溶性ナトリウム塩や水可溶性硫酸塩も水洗除去しやすくなるものと考えられる。

【0086】磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気特性の劣化が抑制される理由について、本発明者は、金属の腐蝕を促進する可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩等の可溶性分が高密度針状ヘマタイト粒子中に少ないこと及びヘマタイト粒子自体の粉体 pH 値が8以上と高いことに起因して鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕の進行が抑制できたものと考えている。

【0087】事実、本発明者は、後出の実施例及び比較例に示す通り、湿式粉碎後の高密度化されたヘマタイト粒子を80℃以上の温度、 pH 値が13未満のアルカリ水溶液で加熱処理した場合、湿式粉碎後の高密度化されたヘマタイト粒子を80℃未満の温度、 pH 値が13以上のアルカリ水溶液で加熱処理した場合、高密度化されたヘマタイト粒子を湿式粉碎をすることなく粗粒を含んだままで80℃以上の温度下、 pH 値13以上のアルカリ性水溶液中で加熱処理した場合のいずれの場合にも、

本発明の効果が得られないことから、可溶性分が少ないことと、粉体 pH 値が8以上であることの相乗効果により鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕の進行が抑制できるという現象を確認している。

【0088】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0089】尚、フルイ残量は、湿式粉碎後のスラリー濃度を別途に求めておき、固形分100gに相当する量のスラリーを325メッシュ（目開き44 μm ）のフルイに通し、フルイに残った固形分の量を定量することによって求めた。

【0090】粒子の平均長軸径、平均短軸径は、電子顕微鏡写真（ $\times 30000$ ）を縦方向及び横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真（ $\times 120000$ ）に示される粒子約350個について長軸径、短軸径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。軸比は、平均長軸径と平均短軸径との比である。

【0091】粒子の長軸径の幾何標準偏差値（ σ_g ）は、下記の方法により求めた値で示した。即ち、上記拡大写真に示される粒子の長軸径を測定した値を、その測定値から計算して求めた粒子の実際の長軸径と個数から統計学的手法に従って対数正規確率紙上に横軸に粒子の長軸径を、縦軸に所定の長軸径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数（積算フルイ下）を百分率でプロットする。そして、このグラフから粒子の個数が50%及び84.13%のそれぞれに相当する長軸径の値を読みとり、幾何標準偏差値（ σ_g ）＝積算フルイ下84.13%における長軸径／積算フルイ下50%における長軸径（幾何平均径）に従って算出した値で示した。幾何標準偏差値が小さい程、粒子の長軸径の粒度分布が優れていることを意味する。

【0092】比表面積はBET法により測定した値で示した。

【0093】ヘマタイト粒子の高密度化の程度は、前述した通り、 $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}$ で示した。ここで、 S_{BET} は、上記BET法により測定した比表面積の値である。 S_{TEM} は、前記電子顕微鏡写真から測定した粒子の平均長軸径 $l\text{ cm}$ 、平均短軸径 $w\text{ cm}$ を用いて粒子を直方体と仮定して下記式に従って算出した値である。

$$S_{\text{TEM}} (\text{m}^2/\text{g}) = \{ (4lw + 2w^2) / (lw^2 \cdot \rho_p) \} \times 10^{-4}$$

（但し、 ρ_p はヘマタイトの真比重であり、5.2 g/cm^3 を用いた。）

S_{TEM} は、粒子内部及び粒子表面に脱水孔が全くなく表面が平滑な粒子の比表面積であるから、 $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}$ の値が1に近いと、ヘマタイト粒子の内部及び表面に脱水孔が少なく表面が平滑な粒子、換言すれば、高密度な粒子であることを意味する。

【0094】針状ヘマタイト粒子表面に存在するAl量

及び SiO_2 量は蛍光X線分析により測定した。

【0095】粉体pH値は、試料5gを300mlの三角フラスコに秤取り、煮沸した純水100mlを加え、加熱して煮沸状態を約5分間保持した後、栓をして常温まで放冷し、減量に相当する水を加えて再び栓をして1分間振り混ぜ、5分間静置した後、得られた上澄み液のpHをJIS Z 8802-7に従って測定し、得られた値を粉体pH値とした。

【0096】可溶性ナトリウム塩の含有量及び可溶性硫酸塩の含有量は、上記粉体pH値の測定用に作製した上澄み液をNo. 5Cの濾紙を用いて濾過し、濾液中の Na^+ 及び SO_4^{2-} を誘導結合プラズマ発光分光分析装置（セイコー電子工業株式会社製）を用いて測定した。

【0097】塗料粘度は、得られた塗料の25℃における塗料粘度を、E型粘度計EMD-R（株式会社東京計器製）を用いて測定し、ずり速度 $D=1.921/\text{sec}$ における値を示した。

【0098】非磁性下地層及び磁気記録層の塗膜表面の光沢度は、「グロスメーターUGV-5D」（スガ試験機株式会社製）を用いて塗膜の45°光沢度を測定して求めた。

【0099】表面粗度Raは、「Surfcom-575A」（東京精密株式会社製）を用いて塗布膜の中心線平均粗さを測定した。

【0100】塗膜強度は、「オートグラフ」（株式会社島津製作所製）を用いて塗膜のヤング率を測定して求めた。ヤング率は市販ビデオテープ「AVT-120」（日本ビクター株式会社製）との相対値で表した。相対値が高いほど良好であることを示す。

【0101】磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」（東英工業株式会社製）を使用し、外部磁場10kOeまでかけて測定した。

【0102】磁気記録層中の鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気記録媒体の磁気特性の経時変化は、磁気記録媒体を温度60℃、関係湿度90%の環境下に14日間放置し、放置前後の保磁力値及び飽和磁束密度値を測定し、その変化量を放置前の値で除した値を変化率として百分率で示した。

【0103】磁気シートの光透過率は、「光電分光光度計UV-2100」（株式会社島津製作所製）を用いて測定した線吸収係数で示した。線吸収係数は次式で定義され、値が大きい程、光を透しにくいことを示す。

$$\text{線吸収係数}(\mu\text{m}^{-1}) = \ln(1/t) / FT$$

$$t: \lambda = 900\text{nm} \text{における光透過率}(-)$$

FT: 測定に用いたフィルムの塗膜組成物層の厚み(μm)

【0104】磁気記録媒体を構成する非磁性支持体、非磁性下地層及び磁気記録層の各層の厚みは、下記のようにして測定した。デジタル電子マイクロメーターK351C（安立電気株式会社製）を用いて、まず、非磁性支

持体の膜厚(A)を測定する。次に、非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成された非磁性下地層との厚み

(B)（非磁性支持体の厚みと非磁性下地層の厚みとの総和）を同様にして測定する。更に、非磁性下地層上に磁気記録層を形成することにより得られた磁気記録媒体の厚み(C)（非磁性支持体の厚みと非磁性下地層の厚みと磁気記録層の厚みとの総和）を同様にして測定する。そして、非磁性下地層の厚みは $B-A$ で示し、磁気記録層の厚みは $C-B$ で示した。

10 【0105】＜針状ヘマタイト粒子の製造＞前記ゲータイト粒子の製造法②で得られた針状ゲータイト粒子粉末（平均長軸径0.220 μm 、平均短軸径0.0275 μm 、軸比8.00:1、BET比表面積値125 m^2/g 、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で452ppm、可溶性硫酸塩の含有量がSO₄換算で283ppm、pH値7.1及び幾何標準偏差値1.27）750gを水中に懸濁させてスラリーとし、固形分濃度を5g/lに調整した。このスラリー150lを加熱し、温度を60℃とし、0.1NのNaOH水溶液を加えてスラリーのpH値を9.0に調整した。

20 【0106】次に、上記アルカリ性スラリー中に、焼結防止剤として3号水ガラス22.5gを徐々に加え、添加が終わった後、60分間熟成を行った。次に、このスラリーに0.1Nの酢酸溶液を加え、スラリーのpH値を6.0に調整した。その後、常法により、濾別、水洗、乾燥、粉碎を行い、ケイ素の酸化物が粒子表面に被覆されている針状ゲータイト粒子粉末を得た。針状ゲータイト粒子粉末に含まれる SiO_2 量は0.86wt%であった。

30 【0107】得られた針状ゲータイト粒子粉末700gを、ステンレス製回転炉に投入し、回転駆動させながら空気中で300℃で60分間熱処理を行って脱水し、低密度針状ヘマタイト粒子を得た。得られた低密度針状ヘマタイト粒子は、平均長軸径0.150 μm 、平均短軸径0.0216 μm 、軸比6.94:1、BET比表面積値(S_{BET})157.6 m^2/g 、密度の程度 $S_{\text{BET}}/S_{\text{TECH}}$ は4.13、可溶性ナトリウム塩の含有量はNa換算で1183ppm、可溶性硫酸塩の含有量はSO₄換算で1735ppm、粉体pH値6.3及び幾何標準偏差値1.32であった。

40 【0108】次に、低密度針状ヘマタイト粒子粉末650gをセラミック製の回転炉に投入し、回転駆動させながら空気中650℃で10分間熱処理を行い、脱水孔の封孔処理を行った。高密度化された針状ヘマタイト粒子は、平均長軸径が0.148 μm 、平均短軸径が0.0217 μm 、軸比が6.82:1、BET比表面積値(S_{BET})が53.1 m^2/g 、高密度化の程度 $S_{\text{BET}}/S_{\text{TECH}}$ が1.40、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で1386ppm、可溶性硫酸塩の含有量がSO₄換算で2739ppm、粉体pH値が5.6及び幾何

標準偏差値が1.34であった。また、ヘマタイト粒子中に含まれるSiO₂量が0.95wt%であった。

【0109】得られた高密度化針状ヘマタイト粒子粉末600gをあらかじめ奈良式粉碎機で粗粉碎した後、純水3.5lに投入し、ホモミキサー（特殊機化工業株式会社製）を用いて60分間解膠した。

【0110】次に、得られた高密度化針状ヘマタイト粒子のスラリーを横型SGM（ディスバマットSL：エスシー・アディケム株式会社製）で循環しながら、軸回転数2000rpmのもとで3時間混合・分散した。得られたスラリー中の針状ヘマタイト粒子の325mesh（目開き44μm）における篩残分は0%であった。

【0111】得られた高密度化針状ヘマタイト粒子のスラリーの濃度を100g/lとし、スラリーを5lとした。このスラリーを攪拌しながら、6NのNaOH水溶液を加えてスラリーのpH値を13.5に調整した。次に、このスラリーを攪拌しながら加熱して95℃まで昇温し、その温度で3時間保持した。

【0112】次に、このスラリーをデカンテーション法により水洗し、pH値が10.5のスラリーとした。正確を期すため、この時点でのスラリー濃度を確認したところ96g/lであった。

【0113】次に、ブフナーロートを用いて濾別し、純水を通水して濾液の電導度が30μs以下になるまで水洗し、その後、常法によって乾燥させた後、粉碎して、*

針状ヘマタイト粒子粉末

スルホン酸ナトリウム基を有する

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂

スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂

シクロヘキサノン

メチルエチルケトン

トルエン

100重量部

10重量部

10重量部

44.6重量部

111.4重量部

66.9重量部

【0116】得られたヘマタイト粒子を含む塗料を厚さ14μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーションャーを用いて55μmの厚さに塗布し、次いで、乾燥させることにより非磁性下地層を形成した。非磁性下地層の厚みは3.5μmであった。

【0117】得られた非磁性下地層の光沢は197%、表面粗度Raは6.8nm、ヤング率（相対値）は120であった。

【0118】＜磁気記録層の製造＞鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末（平均長軸径0.15μm、平均短軸径0.022μm、軸比6.8：1、保磁力1690Oe、飽和磁化値131emu/g）12g、研磨剤（商品名：AKP-30、住友化学（株）製）1.2g、カーボンブラック（商品名：#3250B、三菱化成（株）製）0.36g、結合剤樹脂溶液（スルホン酸*

鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末

スルホン酸ナトリウム基を有する

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂

100重量部

10重量部

* 目的の針状ヘマタイト粒子粉末を得た。得られた針状ヘマタイト粒子粉末は、長軸径が0.148μm、短軸径が0.0220μm、軸比が6.73：1、粒子サイズ（長軸径）の幾何標準偏差値σgが1.33、BET比表面積値（S_{BET}）が52.5m²/g、高密度化の程度（S_{BET}/S_{TEM}）が1.40、粉体pH値が9.2、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で144ppm、可溶性硫酸塩の含有量がSO₄換算で20ppmであった。

10 【0114】＜非磁性下地層の製造＞上記で得られた針状ヘマタイト粒子粉末12gと結合剤樹脂溶液（スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂30重量%とシクロヘキサノン70重量%）及びシクロヘキサノンとを混合して混合物（固形分率72%）を得、この混合物を更にブラストミルで30分間混練した。この混練物を取り出し、140mlガラス瓶に1.5mmφガラスビーズ95g、結合剤樹脂溶液（スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂30重量%、溶剤（メチルエチルケトン：トルエン=1：1）70重量%）、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン及びトルエンとともに添加し、ペイントシェーカーで6時間混合・分散を行って塗料組成物を得た。

【0115】得られたヘマタイト粒子を含む塗料の組成は、下記の通りであった。

※ ナトリウム基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂30重量%とシクロヘキサノン70重量%）及びシクロヘキサノンとを混合して混合物（固形分率78%）を得、この混合物を更にブラストミルで30分間混練した。この混練物を取り出し、140mlガラス瓶に1.5mmφガラスビーズ95g、結合剤樹脂溶液（スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂30重量%、溶剤（メチルエチルケトン：トルエン=1：1）70重量%）、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン及びトルエンとともに添加し、ペイントシェーカーで6時間混合・分散を行って磁性塗料を得た。その後、潤滑剤及び硬化剤を加え、さらに、ペイントシェーカーで15分間混合・分散した。

【0119】得られた磁性塗料の組成は下記の通りであった。

100重量部

10重量部

21

スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂
 研磨剤 (AKP-30)
 カーボンブラック (#3250B)
 潤滑剤 (ミリスチン酸:ステアリン酸ブチル=1:2)
 硬化剤 (ポリイソシアネート)
 シクロヘキサノン
 メチルエチルケトン
 トルエン

22

10重量部
 10重量部
 3.0重量部
 3.0重量部
 5.0重量部
 65.8重量部
 164.5重量部
 98.7重量部

【0120】磁性塗料を前記非磁性下地層の上にアブリケーターを用いて15 μ mの厚さに塗布した後、磁場中において配向・乾燥し、次いで、カレンダー処理を行った後、60℃で24時間硬化反応を行い0.5インチ幅にスリットして磁気テープを得た。磁気記録層の厚みは1.2 μ mであった。

【0121】得られた磁気テープのHcは18620e、角型比は0.86、光沢は235%、表面粗度Raは5.8nm、ヤング率(相対値)は133、線吸収係数は1.23であった。磁気テープの磁気特性の経時変*

*化は、保磁力については6.8%、飽和磁束密度については5.8%であった。

【0122】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0123】<針状ゲータイト粒子粉末の種類>針状ヘマタイト粒子を製造するための前駆体として下記の前駆体1乃至7を準備した。

【0124】

【表1】

前駆体の種類	針 状 ゲ ー タ イ ト 粒 子							
	製 法	平均長軸径 (μ m)	軸 比 (-)	BET 比表面積値 (m^2/g)	可溶性Na塩 (ppm)	可溶性 硫酸塩 (ppm)	粉体pH値 (-)	幾何 標準偏差値 σg (-)
前駆体1	②	0.241	8.31	112	440	295	7.3	1.25
" 2	②	0.182	7.80	153	360	683	7.1	1.27
" 3	④	0.293	9.03	79	981	2703	5.6	1.30
" 4	③	0.250	9.82	96	565	1201	7.5	1.30
" 5	②	0.161	7.51	180	381	268	7.0	1.25
" 6	②	0.241	8.51	107	401	269	7.5	1.23
" 7	①	0.290	9.12	88	1365	165	8.4	1.36

【0125】<低密度針状ヘマタイト粒子粉末の製造>実施例1~15及び比較例1~14

前駆体である針状ゲータイト粒子粉末の種類、焼結防止剤の種類及び量、加熱脱水温度及び時間を種々変化させた以外は、前記本発明の実施の形態と同様にして低密度

針状ヘマタイト粒子を得た。

【0126】この時の主要製造条件及び諸特性を表2及び表3に示す。

【0127】

【表2】

実施例	針状ゲル・タイト 粒子の種類	焼 結 防 止 剤		加 熱 脱 水		加 熱 脱 水 針 状 ゲ ー タ イ ト 粒 子									
		種 類	添加量 (wt%)	温 度 (℃)	時 間 (分)	平均 長軸径 (μm)	幾何標準 偏差値 σg (-)	平均 短軸径 (μm)	軸 比	S_{asy} (m^2/g)	S_{ten} (m^2/g)	$S_{\text{asy}}/S_{\text{ten}}$ (-)	可溶性 H ₂ O (ppm)	可溶性 硫酸塩 (ppm)	砂状率 (-)
実施例1	実例の形態の項 に記す粒子	リン酸	5.0	350	60	0.159	1.33	0.0223	7.13	150.0	36.9	4.06	1046	1832	6.7
" 2	前記1	3号水ガラス	5.0	300	60	0.178	1.26	0.0252	7.06	168.0	32.7	5.14	1121	1765	6.3
" 3	" 1	3号水ガラス リン酸	1.0 1.3	310	30	0.176	1.27	0.0249	7.07	154.6	33.1	4.67	1321	1683	6.2
" 4	" 2	リン酸	3.0	330	30	0.133	1.35	0.0189	7.04	234.1	43.6	5.37	832	1421	6.0
" 5	" 2	ホウ酸	7.0	340	60	0.122	1.40	0.0189	6.16	222.3	43.9	5.07	506	983	6.0
" 6	" 3	ペリカリン酸 リン酸	1.5	300	45	0.242	1.37	0.0289	8.37	117.2	28.2	4.16	1015	2566	3.9
" 7	" 3	7号水ガラス	5.0	300	30	0.224	1.37	0.0286	7.83	120.9	28.6	4.23	982	2123	3.9
" 8	" 4	3号水ガラス	1.0	300	15	0.188	1.28	0.0238	7.90	130.6	34.4	3.80	992	1016	7.0
" 9	" 4	硫酸チタニル	6.0	340	30	0.172	1.30	0.0237	7.26	115.2	34.7	3.32	1101	1268	5.8
" 10	" 5	7号水ガラス	10.0	300	60	0.115	1.45	0.0153	7.52	279.6	53.6	5.21	1256	2153	6.7
" 11	" 5	3号水ガラス リン酸	3.0 2.0	340	60	0.119	1.40	0.0156	7.63	243.8	52.5	4.64	1321	2216	6.6
" 12	" 6	3号水ガラス	3.5	320	30	0.196	1.25	0.0289	6.78	176.5	28.6	6.18	823	1416	5.9
" 13	" 6	3号水ガラス 7号水ガラス	2.0 1.0	340	30	0.213	1.26	0.0300	7.10	166.2	27.4	6.06	926	1382	7.2
" 14	" 7	3号水ガラス	3.0	320	30	0.239	1.42	0.0271	8.82	110.0	30.0	3.67	1585	396	8.8
" 15	" 7	リン酸	3.0	340	30	0.239	1.39	0.0276	8.66	98.3	29.5	3.33	1896	356	9.3

比較例	針状ヘマタイト 粒子の種類	加熱防止剤		加熱脱水		加熱脱水針状ヘマタイト粒子								可溶性 炭酸塩 (ppm)	可溶性 硫酸塩 (ppm)	粉体調整 (-)
		種類	焼結防止剤 の添加量 (wt%)	温度 (℃)	時間 (分)	平均 長軸径 (μm)	幾何標準 偏差値 (σ)	平均 短軸径 (μm)	軸比 (-)	S_{MAX} (m^2/g)	S_{MAX} / S_{TEM}	S_{TEM} (m^2/g)	S_{MAX} / S_{TEM}			
比較例1	尖塔の形態の項 に記載の粒子	—	—	340	60	0.148	1.36	0.0221	6.70	131.6	3.4	37.4	3.92	865	1101	7.0
" 2	"	—	—	300	60	0.149	1.34	0.0217	6.87	148.6	3.91	38.0	3.91	785	965	7.2
" 3	"	リン酸	2.0	340	30	0.157	1.33	0.0222	7.07	153.6	4.14	37.1	4.14	1021	1656	6.8
" 4	"	3号水ガラス	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" 5	"	リン酸	1.0	300	30	0.159	1.32	0.0223	7.13	161.6	4.38	35.9	4.38	938	1862	7.0
" 6	"	3号水ガラス	1.0	310	60	0.155	1.32	0.0222	6.98	155.2	4.18	37.1	4.18	1125	1665	6.6
" 7	"	リン酸	1.0	330	60	0.153	1.34	0.0222	6.89	153.6	4.13	37.2	4.13	1083	1783	6.8
" 8	"	リン酸	2.0	320	30	0.158	1.33	0.0223	7.09	158.6	4.29	36.9	4.29	1123	1806	6.9
" 9	"	3号水ガラス	3.0	340	60	0.160	1.32	0.0223	7.17	160.1	4.34	36.9	4.34	1583	1921	7.2
" 10	前記例6	リン酸	2.5	330	30	0.200	1.30	0.0282	7.09	168.8	5.78	29.2	5.78	1656	1621	6.6
" 11	" 6	リン酸	2.0	335	50	0.208	1.32	0.0287	7.25	169.9	5.93	28.7	5.93	1732	1668	5.9
" 12	" 6	7号水ガラス	3.0	315	25	0.196	1.33	0.0282	6.95	170.1	5.82	29.2	5.82	1482	1565	6.3
" 13	" 6	3号水ガラス	1.0	340	50	0.192	1.30	0.0281	6.83	156.5	5.33	29.4	5.33	1216	1483	7.8
" 14	" 6	リン酸	1.5	320	60	0.204	1.33	0.0286	7.13	168.3	5.15	28.8	5.15	1232	1103	6.5

【0129】＜高密度針状ヘマタイト粒子粉末の製造＞
実施例16～30及び比較例15～27

被処理粒子粉末の種類、高密度化加熱処理の温度及び時間を種々変化させた以外は、前記本発明の実施の形態と同様にして高密度針状ヘマタイト粒子を得た。

【0130】この時の主要製造条件及び諸特性を表4及び表5に示す。

【0131】

【表4】

実施例	低密度針状ヘマト粒子の種類	高密度加熱処理		高密度針状ヘマト粒子							可塑性 破壊値 (gpa)	切欠り片値 (-)
		温度 (℃)	時間 (分)	平均長軸径 (μm)	綫何 様率偏差値 σ_8 (-)	平均短軸径 (μm)	軸 比 (-)	S_{irr} (m^2/g)	S_{rem} (m^2/g)	$S_{\text{irr}}/S_{\text{rem}}$ (-)		
実施例16	実施例1	720	15	0.141	1.35	0.0221	6.38	49.8	37.5	1.33	3321	5.7
" 17	" 2	680	15	0.162	1.27	0.0252	6.43	47.2	32.9	1.43	3192	5.2
" 18	" 3	650	10	0.160	1.29	0.0231	6.96	46.2	35.8	1.29	3265	5.5
" 19	" 4	680	10	0.121	1.35	0.0200	6.05	57.5	41.6	1.38	2168	5.1
" 20	" 5	730	15	0.109	1.34	0.0192	5.68	66.9	43.6	1.53	1890	5.0
" 21	" 6	600	20	0.220	1.35	0.0273	8.06	44.1	28.9	1.47	4562	3.2
" 22	" 7	560	20	0.201	1.37	0.0268	7.50	42.9	30.6	1.40	3383	3.7
" 23	" 8	550	15	0.173	1.28	0.0229	7.55	52.1	35.8	1.45	1865	6.6
" 24	" 9	610	15	0.152	1.32	0.0213	7.14	51.0	34.6	1.32	3583	4.8
" 25	" 10	770	30	0.092	1.32	0.0172	5.35	57.4	48.9	1.17	2988	5.7
" 26	" 11	560	15	0.113	1.32	0.0150	7.53	48.2	54.7	0.88	3165	5.5
" 27	" 12	650	20	0.183	1.27	0.0283	6.47	45.8	29.3	1.56	3568	4.8
" 28	" 13	550	15	0.194	1.30	0.0281	6.90	46.6	29.4	1.59	1862	6.0
" 29	" 14	530	15	0.236	1.37	0.0270	8.74	46.3	30.1	1.53	3580	8.3
" 30	" 15	620	20	0.230	1.35	0.0270	8.52	45.4	30.2	1.50	3412	8.7

比較例	低密度針状ヘマタイト粒子の種類又は針状ゲータイト粒子	高密度加熱処理		高密度針状ヘマタイト粒子									
		温度 (℃)	時間 (分)	平均長軸径 (μm)	異方性 標準偏差 σg (-)	平均短軸径 (μm)	軸比 (-)	S ₁₀₀ (m ² /g)	S ₄₀₀ (m ² /g)	S ₄₀₀ /S ₁₀₀ (-)	可溶性H ₂ O (ppm)	可溶性 酸酸価 (ppm)	粉体pH値 (-)
比較例15	実施の形態の項に記載の針状ヘマタイト粒子	630	10	0.082	2.26	0.0300	2.73	9.7	30.3	0.32	896	3202	5.6
" 16	比較例2	610	10	0.112	1.87	0.0271	4.13	21.5	31.8	0.63	1868	3321	5.5
" 17	" 4	650	15	0.146	1.60	0.0228	6.40	46.8	35.4	1.29	1888	3365	5.7
" 18	" 5	630	20	0.145	1.36	0.0222	6.53	51.5	37.3	1.38	1999	3512	5.1
" 19	" 6	560	15	0.146	1.33	0.0218	6.70	55.1	37.9	1.45	1838	3362	5.4
" 20	" 7	610	10	0.143	1.34	0.0223	6.41	50.6	37.2	1.36	1783	3465	5.6
" 21	" 8	630	15	0.141	1.35	0.0221	6.38	48.2	37.5	1.28	1690	3503	5.8
" 22	" 9	530	18	0.148	1.33	0.0226	6.55	60.6	36.6	1.65	1660	3282	5.2
" 23	" 10	650	15	0.186	1.33	0.0281	6.62	43.8	29.4	1.49	1926	2265	5.1
" 24	" 11	630	10	0.188	1.35	0.0280	6.71	44.6	29.5	1.51	1886	2562	5.3
" 25	" 12	610	15	0.190	1.36	0.0280	6.79	48.1	29.5	1.63	1965	2321	5.6
" 26	" 13	730	20	0.178	1.33	0.0288	6.18	38.2	28.9	1.32	1812	2265	5.4
" 27	" 14	430	20	0.199	1.33	0.0279	7.13	68.6	29.5	2.33	1883	2280	5.2

【0133】＜針状ヘマタイト粒子のアルカリ水溶液中における処理＞

実施例31～45及び比較例28～35

針状ヘマタイト粒子粉末の種類、湿式粉碎の有無、アルカリ水溶液中における加熱処理の有無、スラリーのpH値、加熱温度及び加熱時間を種々変化させた以外は、前

記本発明の実施の形態と同様にして針状ヘマタイト粒子を得た。

【0134】この時の主要製造条件及び諸特性を表6及び表7に示す。

【0135】

【表6】

実施例	高密度針状ヘマタイト粒子の種類	型式 鉛 粉		アルカリ水溶液中加熱処理			アルカリ水溶液処理後、水洗した針状ヘマタイト粒子									
		有無	純重量 (wt%)	pH値 (-)	温度 (℃)	時間 (分)	平均 長軸径 (μm)	幾何標準 偏差値 σ _g (-)	平均 短軸径 (μm)	軸 比 (-)	S ₉₀ (m/g)	S ₉₀ / S ₁₀₀ (-)	可溶性 NaOH (ppm)	可溶性 硫酸塩 (ppm)	粉体の値 (-)	
実施例31	実施例16	有	0	13.7	95	180	0.143	1.35	0.0220	6.50	50.2	37.7	1.33	149	25	9.1
" 32	" 17	有	0	13.1	98	180	0.163	1.28	0.0250	6.52	47.2	33.1	1.43	126	20	9.0
" 33	" 18	有	0	13.5	98	240	0.161	1.28	0.0230	7.00	46.6	35.8	1.30	146	13	9.8
" 34	" 19	有	0	13.3	95	180	0.121	1.35	0.0203	5.96	58.1	41.1	1.41	112	20	9.4
" 35	" 20	有	0	13.2	95	300	0.121	1.34	0.0192	6.30	67.3	43.2	1.55	142	18	9.7
" 36	" 21	有	0	13.6	90	180	0.213	1.34	0.0273	7.80	45.5	30.0	1.52	78	12	9.2
" 37	" 22	有	0	13.1	90	240	0.212	1.36	0.0272	7.79	43.9	30.1	1.46	182	8	9.5
" 38	" 23	有	0	13.5	95	180	0.173	1.28	0.0232	7.46	52.3	35.4	1.48	131	3	9.0
" 39	" 24	有	0	13.8	98	240	0.150	1.32	0.0225	6.67	53.1	36.8	1.44	86	21	9.2
" 40	" 25	有	0	13.2	95	180	0.092	1.32	0.0171	5.38	57.2	49.2	1.16	136	16	9.2
" 41	" 26	有	0	13.8	95	300	0.115	1.32	0.0151	7.62	49.6	54.3	0.91	142	8	9.8
" 42	" 27	有	0	13.5	95	180	0.183	1.27	0.0280	6.54	46.3	29.6	1.56	168	38	8.9
" 43	" 28	有	0	13.6	95	240	0.192	1.30	0.0281	6.83	45.8	29.4	1.56	125	36	9.4
" 44	" 29	有	0	13.1	95	180	0.235	1.36	0.0268	8.77	47.6	30.3	1.57	130	23	9.6
" 45	" 30	有	0	13.2	95	240	0.230	1.34	0.0267	8.61	45.8	30.5	1.50	113	21	9.2

比較例	針状ヘマタイト粒子の種類	湿式粉碎		アルカリ水溶液中加熱処理				アルカリ水溶液処理後、水洗した針状ヘマタイト粒子							
		有無	総重量 (wt%)	pH値 (-)	温度 (℃)	時間 (分)	平均 長軸径 (μm)	数値標準 偏差値 σ_g (-)	平均 短軸径 (μm)	軸 比	S_{BET} (m^2/g)	S_{BET} / S_{TEM} (-)	可溶性 硫酸塩 (ppm)	可溶性 硫酸塩 (ppm)	粉体pH値 (-)
比較例28	比較例19	有	0	-	-	-	0.146	1.35	0.0219	6.67	54.3	37.8	565	386	5.8
" 29	" 20	有	0	12.5	93	180	0.143	1.34	0.0222	6.44	51.6	37.3	455	168	8.6
" 30	" 21	有	0	13.1	70	180	0.141	1.35	0.0221	6.68	48.3	39.2	482	56	8.9
" 31	" 22	無	21.5	13.2	90	180	0.148	1.36	0.0226	6.55	60.3	36.6	568	158	7.9
" 32	" 24	無	36.8	10.5	93	180	0.188	1.40	0.0280	6.71	44.8	29.5	456	265	7.8
" 33	" 25	無	26.5	13.2	60	120	0.189	1.41	0.0280	6.75	48.1	29.5	421	321	7.5
" 34	" 26	無	11.6	13.3	92	180	0.178	1.36	0.0286	6.22	38.5	29.1	586	386	7.2
" 35	" 27	有	0	9.5	93	120	0.198	1.32	0.0278	7.12	68.6	29.6	483	121	7.5

【0137】＜針状ヘマタイト粒子の表面被覆処理＞
実施例46

アルカリ性水溶液中における加熱処理後にデカンテーション法により水洗して得られた実施例31のpH値が10.5のスラリーは、スラリー濃度が96g/lであっ

た。このスラリー5lを再度加熱して60℃とし、このスラリー中に1.0NのNaAlO₂溶液533ml

(針状ヘマタイト粒子に対しAl換算で3.0wt%に相当する。)を加え、30分間保持した後、酢酸を用いてpH値を8.5に調整した。次いで、前記本発明の実

施の形態と同様にして濾別、水洗、乾燥、粉碎して粒子表面が被覆物により被覆されている針状ヘマタイト粒子粉末を得た。

【0138】この時の主要製造条件及び諸特性を表8に示す。

【0139】実施例47～60
針状ヘマタイト粒子粉末の種類、表面処理物の種類及び

量を種々変化させた以外は、実施例46と同様にして針状ヘマタイト粒子を得た。

【0140】この時の主要製造条件及び諸特性を表8に示す。

【0141】

【表8】

実施例	アルカリ水溶液処理 針状ヘマタイト粒子の種類	表面処理		被覆物		表面処理後、水洗した針状ヘマタイト粒									
		種類	各元素の 算出量 (wt%)	種類	量 (wt%)	平均 長軸径 (μm)	幾何標準 偏差 σ_g (-)	平均 短軸径 (μm)	軸比	S_{BET} (m^2/g)	S_{BET} / S_{TEM}	可溶性 Fe量 (ppm)	可溶性 Si量 (ppm)	粉体組成	
	実施例31	7号水ガラス	3.0	Al	2.91	0.141	1.35	0.0218	6.47	50.4	38.0	1.33	145	23	9.6
" 47	" 32	7号水ガラス 3号水ガラス	1.0 1.0	Al SiO ₂	1.00 0.99	0.161	1.27	0.0251	6.41	48.6	33.0	1.47	78	13	9.3
" 48	" 33	7号水ガラス	5.0	Al	4.76	0.161	1.29	0.0233	6.91	46.2	35.4	1.31	136	15	9.8
" 49	" 34	7号水ガラス	0.5	Al	0.50	0.123	1.35	0.0202	6.09	57.0	41.2	1.38	96	25	9.1
" 50	" 35	7号水ガラス	12.0	Al	11.71	0.119	1.34	0.0193	6.17	68.9	43.1	1.60	126	18	9.6
" 51	" 36	3号水ガラス	1.0	SiO ₂	0.97	0.217	1.33	0.0274	7.92	46.6	29.8	1.56	55	3	9.1
" 52	" 37	7号水ガラス 3号水ガラス	13.0 3.0	Al SiO ₂	12.20 2.59	0.203	1.35	0.0268	7.80	44.2	30.5	1.45	146	26	9.0
" 53	" 38	7号水ガラス	2.0	Al	1.96	0.175	1.28	0.0229	7.64	51.6	35.8	1.44	121	16	9.2
" 54	" 39	7号水ガラス	3.0	SiO ₂	2.90	0.153	1.32	0.0227	6.74	52.8	36.4	1.45	78	25	9.3
" 55	" 40	7号水ガラス	22.5	Al	22.38	0.094	1.33	0.0168	5.60	59.1	49.9	1.18	128	6	9.4
" 56	" 41	7号水ガラス	10.0	Al	9.93	0.118	1.32	0.0152	7.76	49.1	53.9	0.91	138	3	9.8
" 57	" 42	3号水ガラス	0.5	SiO ₂	0.49	0.181	1.27	0.0283	6.40	46.0	29.3	1.57	143	48	8.9
" 58	" 43	7号水ガラス	5.0	Al	4.91	0.192	1.30	0.0284	6.76	45.0	29.1	1.55	189	23	9.5
" 59	" 44	3号水ガラス	2.0	SiO ₂	1.95	0.234	1.35	0.0266	8.80	48.8	30.6	1.59	126	20	9.4
" 60	" 45	7号水ガラス	7.5	Al	6.98	0.231	1.34	0.0268	8.82	45.4	30.4	1.49	106	13	9.0

【0142】＜非磁性下地層の製造＞

実施例61～90及び比較例36～50

実施例31～60及び比較例1～3、15～18、2

3、28～35で得られた針状ヘマタイト粒子を用いて前記本発明の実施の形態と同様にして非磁性下地層を得

た。

【0143】この時の主要製造条件及び諸特性を表9乃至表11に示す。

【0144】

【表9】

実施例	非磁性塗料の製造		非磁性塗料	非 磁 性 下 地 層			
	針状ヘマタイト粒子粉末の種類	粉末／樹脂の重量比 (－)	粘 度 (c p)	膜 厚 (μm)	光沢度 (%)	Ra (nm)	ヤング率 (相対値)
実施例61	実施例31	5.0	365	3.5	185	7.2	125
" 62	" 32	5.0	282	3.7	206	6.8	128
" 63	" 33	5.0	216	3.8	213	6.4	131
" 64	" 34	5.0	507	3.8	203	6.8	121
" 65	" 35	5.0	595	4.0	196	6.8	118
" 66	" 36	5.0	512	3.6	189	7.4	135
" 67	" 37	5.0	336	3.8	192	8.0	143
" 68	" 38	5.0	282	3.6	201	7.0	135
" 69	" 39	5.0	218	3.2	193	8.2	131
" 70	" 40	5.0	170	3.2	210	6.6	113
" 71	" 41	5.0	537	4.0	213	6.0	118
" 72	" 42	5.0	307	3.8	211	8.4	128
" 73	" 43	5.0	794	4.2	201	8.6	130
" 74	" 44	5.0	605	3.9	191	9.6	140
" 75	" 45	5.0	521	3.9	196	9.0	145

【0145】

* * 【表10】

実施例	非磁性塗料の製造		非磁性塗料	非 磁 性 下 地 層				
	針状ヘマタイト粒子粉末の種類	粉末／樹脂の重量比 (-)		粘 度 (c p)	膜 厚 (μm)	光沢度 (%)	Ra (nm)	ヤング率 (相対値)
実施例76	実施例46	5.0	282	3.6	203	6.8	126	
" 77	" 47	5.0	282	3.6	216	6.2	130	
" 78	" 48	5.0	230	3.6	216	6.4	131	
" 79	" 49	5.0	435	3.7	206	6.4	126	
" 80	" 50	5.0	461	3.7	210	6.2	120	
" 81	" 51	5.0	410	3.6	196	7.0	138	
" 82	" 52	5.0	307	3.5	194	7.6	142	
" 83	" 53	5.0	282	3.3	206	6.8	136	
" 84	" 54	5.0	205	3.6	195	7.6	133	
" 85	" 55	5.0	128	3.8	216	6.0	120	
" 86	" 56	5.0	435	3.6	222	5.6	120	
" 87	" 57	5.0	333	3.7	213	6.4	131	
" 88	" 58	5.0	614	3.8	206	6.8	135	
" 89	" 59	5.0	498	3.9	198	8.8	138	
" 90	" 60	5.0	463	3.9	204	8.2	140	

【0146】

50 【表11】

比較例	非磁性塗料の製造		非磁性塗料	非磁性下地層			
	針状ヘマタイト粒子粉末の種類	粉末/樹脂の重量比 (-)		膜厚 (μm)	光沢度 (%)	Ra (nm)	ヤング率 (相対値)
比較例36	比較例1	5.0	10240	4.8	68	78.2	65
" 37	" 15	5.0	216	3.8	80	58.2	73
" 38	" 16	5.0	128	3.6	98	41.4	68
" 39	" 3	5.0	19200	4.8	74	48.4	80
" 40	" 17	5.0	435	3.8	143	31.8	80
" 41	" 18	5.0	435	3.7	168	25.2	90
" 42	" 28	5.0	410	3.7	168	23.0	92
" 43	" 29	5.0	392	3.6	173	15.6	110
" 44	" 30	5.0	366	3.6	184	10.2	110
" 45	" 31	5.0	794	3.7	179	14.6	118
" 46	" 23	5.0	256	3.7	158	28.6	100
" 47	" 32	5.0	216	3.6	176	15.6	108
" 48	" 33	5.0	307	3.8	181	12.6	116
" 49	" 34	5.0	228	3.8	186	10.8	118
" 50	" 35	5.0	1024	4.0	168	11.6	118

【0147】＜鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の製造＞

実施例91～120及び比較例51～65

実施例61～90及び比較例36～50で得られた非磁性下地層の種類、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末の種類を種々変化させた以外は、前記本発明の実施の

形態と同様にして鉄を主成分とする金属磁性粉末を使用している磁気記録媒体を製造した。

【0148】この時の主要製造条件及び諸特性を表12乃至表14に示す。

【0149】

【表12】

実施例	非磁性下地層の種類	鉄を主成分とする金属磁性粉末の種類	磁性粉末/樹脂の重量比 (-)	磁性層の膜厚 (μm)	保磁力 (Oe)	Br/Bm (-)	光角度 ($^\circ$)	Ra (nm)	ヤング率 (相対値)	吸収係数 (μm^{-1})	腐蝕性	
											保磁力の 変化率 (%)	Bmの 変化率 (%)
実施例 91	実施例61	長軸径 = $0.11 \mu\text{m}$ 短軸径 = $0.018 \mu\text{m}$ 軸比 = 6.1 Hc = 1820 Oe σ_s = 135.0 emu/g pH値 = 9.5	5.0	1.2	1873	0.88	237	5.4	135	1.24	8.3	6.8
" 92	" 62		5.0	1.3	1856	0.89	228	5.8	143	1.31	8.6	6.5
" 93	" 63		5.0	1.2	1881	0.89	221	6.0	141	1.35	3.2	1.6
" 94	" 64		5.0	1.4	1873	0.89	246	6.0	145	1.38	6.5	3.5
" 95	" 65	長軸径 = $0.10 \mu\text{m}$ 短軸径 = $0.017 \mu\text{m}$ 軸比 = 5.9 Hc = 2063 Oe σ_s = 141.1 emu/g pH値 = 9.9	5.0	1.3	1891	0.89	231	6.0	124	1.23	4.8	6.8
" 96	" 66		5.0	1.3	1910	0.88	216	6.6	143	1.21	8.8	8.9
" 97	" 67		5.0	1.4	1829	0.87	223	6.2	148	1.29	7.8	6.3
" 98	" 68		5.0	1.2	2112	0.87	219	6.4	146	1.27	6.9	7.2
" 99	" 69	長軸径 = $0.10 \mu\text{m}$ 短軸径 = $0.017 \mu\text{m}$ 軸比 = 5.9 Hc = 2063 Oe σ_s = 141.1 emu/g pH値 = 9.9	5.0	1.1	2089	0.85	228	6.0	144	1.36	7.8	7.8
" 100	" 70		5.0	1.3	2106	0.87	235	5.6	126	1.16	5.6	4.4
" 101	" 71		5.0	1.2	2132	0.87	235	5.8	124	1.12	2.8	1.6
" 102	" 72		5.0	1.0	2075	0.88	216	6.4	134	1.25	9.4	9.0
" 103	" 73	長軸径 = $0.10 \mu\text{m}$ 短軸径 = $0.017 \mu\text{m}$ 軸比 = 5.9 Hc = 2063 Oe σ_s = 141.1 emu/g pH値 = 9.9	5.0	1.2	2100	0.88	221	6.8	138	1.28	6.8	5.5
" 104	" 74		5.0	1.3	2071	0.87	206	7.2	146	1.38	4.9	2.5
" 105	" 75		5.0	1.2	2120	0.88	210	7.0	148	1.40	6.8	5.6

実施例	非磁性下地層の種類	鉄を主成分とする金属磁性粉末の種類の種類	磁性粉末/樹脂の重量比	磁性層の厚さ (μm)	保磁力 (Oe)	B _r /B _m (-)	光沢度 (%)	Ra (nm)	ヤング率 (絶対値)	線吸収係数 (μm^{-1})	腐蝕性	
											保磁力の 変化率 (%)	B _m の 変化率 (%)
実施例 106	実施例 76	$\left\{ \begin{array}{l} \text{長軸径} = 0.11 \mu\text{m} \\ \text{短軸径} = 0.018 \mu\text{m} \\ \text{軸比} = 6.1 \\ \text{Hc} = 1820 \text{ Oe} \\ \sigma_s = 135.0 \text{ emu/g} \\ \text{pH値} = 9.5 \end{array} \right\}$	5.0	1.2	1882	0.90	240	5.4	138	1.25	7.8	5.3
" 107	" 77		5.0	1.2	1896	0.89	235	5.6	140	1.33	7.9	4.8
" 108	" 78		5.0	1.3	1901	0.89	230	5.6	142	1.36	3.3	1.5
" 109	" 79		5.0	1.2	1878	0.89	247	5.4	145	1.38	6.0	3.3
" 110	" 80		5.0	1.2	1865	0.88	236	5.8	126	1.25	4.6	5.6
" 111	" 81	$\left\{ \begin{array}{l} \text{長軸径} = 0.10 \mu\text{m} \\ \text{短軸径} = 0.017 \mu\text{m} \\ \text{軸比} = 5.9 \\ \text{Hc} = 2068 \text{ Oe} \\ \sigma_s = 141.1 \text{ emu/g} \\ \text{pH値} = 9.9 \end{array} \right\}$	5.0	1.3	1873	0.89	225	6.2	143	1.23	8.8	7.2
" 112	" 82		5.0	1.3	1886	0.90	226	6.2	145	1.30	7.4	6.0
" 113	" 83		5.0	1.4	2158	0.89	221	6.2	148	1.29	6.5	7.2
" 114	" 84		5.0	1.2	2163	0.89	238	5.6	146	1.38	7.5	7.2
" 115	" 85		5.0	1.1	2096	0.88	240	5.6	130	1.20	5.8	4.0
" 116	" 86		5.0	1.2	2116	0.89	242	5.6	131	1.15	2.8	1.8
" 117	" 87		5.0	1.2	2103	0.88	230	6.0	138	1.28	9.0	8.2
" 118	" 88		5.0	1.3	2121	0.87	232	6.6	145	1.29	6.6	5.3
" 119	" 89		5.0	1.1	2138	0.88	218	6.8	153	1.37	4.8	2.6
" 120	" 90		5.0	1.2	2140	0.88	223	6.8	160	1.40	6.6	5.0

比較例	非磁性下地層の種類	鉄を主成分とする金属磁性粉末の種類	磁性粉末/樹脂の重量比	磁性層の厚さ (μm)	保磁力 (Oe)	Br/Bm (-)	光沢度 (%)	Ra (nm)	ヤング率 (相対値)	線吸収係数 (μm^{-1})	腐蝕性	
											保磁力の低下率 (%)	Bmの低下率 (%)
比較例 51	比較例36	長径径 = $0.11 \mu\text{m}$ 短径径 = $0.018 \mu\text{m}$ 軸比 = 6.1 $H_c = 1820 \text{ Oe}$ $\sigma_s = 135.0 \text{ emu/g}$ pH 値 = 9.5	5.0	1.0	1780	0.78	103	51.2	77	0.78	41.5	23.3
" 52	" 37		5.0	1.4	1801	0.80	118	48.8	84	0.87	38.8	19.6
" 53	" 38		5.0	1.5	1810	0.80	124	36.5	86	0.90	43.6	31.0
" 54	" 39		5.0	1.2	1831	0.79	120	42.6	90	0.90	32.2	21.6
" 55	" 40		5.0	1.2	1856	0.83	156	28.8	100	1.07	28.6	25.4
" 56	" 41		5.0	1.2	1872	0.83	176	15.6	119	1.20	31.6	21.6
" 57	" 42		5.0	1.2	1880	0.86	185	10.4	117	1.18	18.5	19.6
" 58	" 43		5.0	1.1	1861	0.87	190	10.0	125	1.18	13.1	15.3
" 59	" 44		5.0	1.2	1891	0.88	192	11.0	127	1.20	11.8	11.2
" 60	" 45		5.0	1.1	1871	0.87	172	15.6	111	1.06	15.6	13.6
" 61	" 46		5.0	1.2	1865	0.84	167	21.6	115	1.04	35.6	21.8
" 62	" 47		5.0	1.1	1856	0.86	188	13.8	121	1.12	18.8	15.3
" 63	" 48		5.0	1.2	1888	0.87	188	12.8	122	1.14	19.8	15.6
" 64	" 49		5.0	1.2	1889	0.86	196	11.6	113	1.18	16.5	13.2
" 65	" 50		5.0	1.2	1868	0.88	176	13.8	104	1.00	12.1	10.8

【0152】

【発明の効果】本発明に係る非磁性下地層用針状ヘマタイト粒子粉末は、前出実施例に示した通り、ビヒクル中への分散が優れていることに起因して、ベースフィルムとしての強度と表面性に優れている非磁性下地層を得ることができ、磁気記録媒体とした場合において光透過率が小さく、平滑で厚みむらのない薄膜の磁気記録層が得

られるとともに、針状ヘマタイト粒子中に含まれる可溶性Na塩や可溶性硫酸塩が少なく、且つ、粉体pH値が8以上であることに起因して、磁気記録層中の鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気特性の劣化を抑制することができ、磁気記録媒体としての特性を長期に亘って維持することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/00			H 0 1 F 1/00	B

(72)発明者 森井 弘子
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内

(54)【発明の名称】 鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用ヘマタイト粒子粉末、該ヘマタイト粒子粉末を用いた磁気記録媒体の非磁性下地層、該非磁性下地層を用いた磁気記録媒体並びに該ヘマタイト粒子粉末の製造法

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第4区分
 【発行日】平成13年2月20日(2001.2.20)

【公開番号】特開平9-170003
 【公開日】平成9年6月30日(1997.6.30)
 【年通号数】公開特許公報9-1701
 【出願番号】特願平8-297453
 【国際特許分類第7版】

B22F 1/00

C01G 49/06

G11B 5/70

5/84

H01F 1/00

【F I】

B22F 1/00 X

D

C01G 49/06 A

G11B 5/70

5/84 Z

H01F 1/00 B

【手続補正書】
 【提出日】平成12年3月10日(2000.3.10)

【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】請求項5
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【請求項5】 粒子表面が焼結防止剤で被覆されている針状ゲータイト粒子又は該針状ゲータイト粒子を加熱脱水して得られた針状ヘマタイト粒子を550℃以上の温度で加熱して高密度化された針状ヘマタイト粒子を得、該高密度化された針状ヘマタイト粒子を含むスラリーを湿式粉碎した後、該スラリーをpH値13以上、温度80℃以上で加熱処理し、次いで、濾別、水洗、乾燥することにより請求項1記載の針状ヘマタイト粒子を得ることを特徴とする鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を使用している磁気記録媒体の非磁性下地層用ヘマタイト粒子粉末の製造法。

【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0024
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0024】本発明に係る針状ヘマタイト粒子粉末について述べる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0025
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0025】本発明に係る針状ヘマタイト粒子粉末は、平均長軸径が0.3μm以下、粒子の長軸径の分布が幾何標準偏差値で1.50以下、BET比表面積値が35m²/g以上であって、粉体pH値が8以上、且つ、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で300ppm以下、可溶性硫酸塩の含有量がSO₄換算で150ppm以下である高密度化された針状粒子である。

【手続補正4】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0028
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【0028】針状ヘマタイト粒子の平均長軸径が0.3μmを超える場合には、粒子サイズが大きすぎる為、塗膜の表面平滑性を害するので好ましくない。平均長軸径の下限値は0.005μmであり、0.005μm未満の場合には、ビヒクル中における分散が困難となる。ビヒクル中における分散性及び塗膜の表面平滑性を考慮すれば0.02~0.2μmが好ましい。

【手続補正5】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】針状ヘマタイト粒子の平均短軸径が0.025 μm 未満の場合には、ビヒクル中における分散が困難となる為に好ましくない。平均短軸径が0.15 μm を超える場合には、粒子サイズが大きすぎる為、塗膜の表面平滑性を害するので好ましくない。ビヒクル中における分散性及び塗膜の表面平滑性を考慮すれば0.01~0.10 μm が好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】本発明における針状ヘマタイト粒子の高密度化の程度は、BET法により測定した比表面積 S_{BET} 値と電子顕微鏡写真に示されている粒子から計測された長軸径及び短軸径から算出した表面積 S_{TEM} 値との比で示した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】針状ヘマタイト粒子の $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}$ の値が0.5未満の場合には、針状ヘマタイト粒子の高密度化が達成されているが、粒子及び粒子相互間の焼結により癒着し、粒子径が増大しており、塗膜の表面平滑性が十分ではない。 $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}$ の値が2.5を超える場合には、高密度化が十分ではなく、粒子表面に多数のポアが存在し、ビヒクル中における分散性が不十分となる。塗膜の表面平滑性及びビヒクル中における分散性を考慮すると $S_{\text{BET}}/S_{\text{TEM}}$ の値は0.7~2.0が好ましく、より好ましくは0.8~1.6である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】針状ヘマタイト粒子の長軸径の粒度分布は幾何標準偏差値で1.50以下である。1.50を超える場合には、存在する粗大粒子が塗膜の表面平滑性に悪影響を与える為に好ましくない。塗膜の表面平滑性を考慮すれば、好ましくは1.40以下、より好ましくは1.35以下である。工業的な生産性を考慮すれば得られる針状ヘマタイト粒子の長軸径の粒度分布の下限値は、幾何標準偏差値で1.01である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】針状ヘマタイト粒子のBET比表面積値は35 m^2/g 以上である。35 m^2/g 未満の場合には、針状ヘマタイト粒子が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、塗膜の表面平滑性に悪影響を与える。好ましくは40 m^2/g 以上、より好ましくは45 m^2/g 以上であり、その上限値は150 m^2/g である。ビヒクル中における分散性を考慮すると好ましくは100 m^2/g 以下、より好ましくは80 m^2/g 以下である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】針状ヘマタイト粒子の粉体pH値は8以上である。粉体pH値が8未満の場合には、非磁性下地層の上に形成されている磁気記録層に含まれる鉄を主体とする金属磁性粒子粉末を徐々に腐蝕させ、磁気特性の劣化を引き起こす。鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕防止効果を考慮すると、粉体pH値は8.5以上が好ましく、より好ましくは粉体pH値が9.0以上である。その上限値は粉体pH値が12以下、好ましくは粉体pH値11以下、より好ましくは粉体pH値10.5以下である。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】針状ヘマタイト粒子の可溶性ナトリウム塩の含有量はNa換算で300ppm以下である。300ppmを超える場合には、非磁性下地層の上に形成されている磁気記録層に含まれる鉄を主体とする金属磁性粒子粉末を徐々に腐蝕させ、磁気特性の劣化を引き起こす。また、ビヒクル中における針状ヘマタイト粒子の分散特性が害されやすくなったり、磁気記録媒体の保存状態、特に湿度の高い環境下においては白華現象を生じる場合がある。鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕防止効果を考慮すると、好ましくは250ppm以下、より好ましくは200ppm以下、更により好ましくは150ppm以下である。生産性等の工業性を考慮すれば、その下限値は0.01ppm程度である。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】針状ヘマタイト粒子の可溶性硫酸塩の含有

量はSO、換算で150ppm以下である。150ppmを越える場合には、非磁性下地層の上に形成されている磁気記録層中に含まれる鉄を主体とする金属磁性粒子粉末を徐々に腐蝕させ、磁気特性の劣化を引き起こす。また、ビヒクル中における針状ヘマタイト粒子の分散特性が害されやすくなったり、磁気記録媒体の保存状態、特に湿度の高い環境下においては白華現象を生じる場合がある。鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕防止効果を考慮すると、好ましくは70ppm以下、より好ましくは50ppm以下である。生産性等の工業性を考慮すれば、その下限値は0.01ppm程度である。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】本発明に係る針状ヘマタイト粒子は、必要により、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物の少なくとも1種で粒子表面が被覆されていてもよい。粒子表面が被覆物で被覆されている針状ヘマタイト粒子は、ビヒクル中に分散させる場合に、結合剤樹脂とのなじみがよく、容易に所望の分散度が得られ易い。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】上記被覆物の量は、針状ヘマタイト粒子に対しアルミニウムの水酸化物やアルミニウムの酸化物はAl換算で、ケイ素の水酸化物やケイ素の酸化物はSiO₂換算で0.01～50重量%が好ましい。0.01重量%未満である場合には、添加による分散性向上効果が殆どなく、50.00重量%を越える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上に添加する意味がない。ビヒクル中の分散性と生産性を考慮すれば、0.05～20重量%がより好ましい。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】結合剤樹脂としては、現在、磁気記録媒体の製造にあたって汎用されている塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ウレタン樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルマレイン酸共重合体、ウレタンエラストマー、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース等セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリブタジエン等の合成ゴム系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイソシアネート、電子線硬化型アクリ

ルウレタン樹脂等とその混合物を使用することができる。また、各結合剤樹脂には-OH、-COOH、-SO₃M、-OPO₃M₂、-NH₂等の極性基（但し、MはH、Na、Kである。）が含まれていてもよい。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末の磁気特性は、高密度記録化等の特性を考慮すれば、保磁力は1200～3200Oeが好ましく、より好ましくは1500～3200Oeであり、飽和磁化は100～170emu/gが好ましく、より好ましくは130～150emu/gである。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】低密度の針状ヘマタイト粒子は、粒子表面に焼結防止剤が被覆されている針状ヘマタイト粒子を250～400℃の温度範囲で低温加熱すればよい。低密度針状ヘマタイト粒子粉末は、通常、可溶性ナトリウム塩をNa換算で500～2000ppm、可溶性硫酸塩をSO₃換算で300～4000ppm含有しており、BET比表面積値は70～350m²/g程度である。加熱温度が250℃未満の場合には、脱水反応に長時間を要する。加熱温度が400℃を越える場合には、脱水反応が急激に生じ、粒子の形状が崩れやすくなったり、粒子相互間の焼結を引き起こすことになり好ましくない。加熱処理して得られる針状ヘマタイト粒子は、針状ヘマタイト粒子からH₂Oが脱水され、脱水孔を多数有する低密度粒子であり、BET比表面積値が前駆体粒子である針状ヘマタイト粒子の1.2～2倍程度となる。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】次いで、低密度針状ヘマタイト粒子粉末は、550℃以上で高温加熱して高密度化された針状ヘマタイト粒子とする。加熱温度の上限値は好ましくは850℃である。高密度針状ヘマタイト粒子粉末は、通常、可溶性ナトリウム塩をNa換算で500～4000ppm、可溶性硫酸塩をSO₃換算で300～5000ppm含有しており、BET比表面積値は35～150m²/g程度である。加熱温度が550℃未満の場合には、高密度化が不十分であるため針状ヘマタイト粒子の

粒子内部及び粒子表面に脱水孔が多数存在しており、その結果、ビヒクル中における分散性が不十分であり、非磁性下地層を形成した時、表面平滑な塗膜が得られにくい。加熱温度が850℃を越える場合には、針状ヘマタイト粒子の高密度化は十分なされているが、粒子及び粒子相互間の焼結が生じるため、粒子径が増大し、同様に表面平滑な塗膜は得られにくい。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】針状ヘマタイト粒子粉末を含むアルカリ性懸濁液中のpH値が13未満の場合には、針状ヘマタイト粒子の粒子表面に存在する焼結防止剤に起因する固体架橋を効果的に取りはずすことができず、粒子内部及び粒子表面に存在する可溶性ナトリウム塩、可溶性硫酸塩等の洗い出しができない。その上限は、pH値が14程度である。針状ヘマタイト粒子表面に存在する焼結防止剤に起因する固体架橋の取りはずしや可溶性ナトリウム塩、可溶性硫酸塩等の洗い出しの効果、更には、アルカリ性水溶液処理中に針状ヘマタイト粒子表面に付着したナトリウム等のアルカリを除去するための洗浄効果を考慮すれば、pH値は13.1～13.8の範囲が好ましい。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】針状ヘマタイト粒子粉末を含むpH値が13以上のアルカリ性水溶液の加熱温度は、80℃以上が好ましく、より好ましくは90℃以上ある。80℃未満の場合には、針状ヘマタイト粒子表面に存在する焼結防止剤に起因する固体架橋を効果的に取りはずすことが困難となる。加熱温度の上限値は103℃が好ましく、より好ましくは100℃である。103℃を越える場合には、固体架橋は効果的に取りはずすことはできるが、オートクレーブ等が必要となったり、常圧下においては、被処理液が沸騰するなど工業的に有利でなくなる。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正内容】

【0068】アルカリ水溶液中で加熱処理した針状ヘマタイト粒子は、常法により、濾別、水洗することにより、粒子内部及び粒子表面から洗い出した可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩やアルカリ水溶液処理中に針状ヘマタイト粒子表面に付着したナトリウム等のアルカリを

除去し、次いで、乾燥する。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正内容】

【0070】尚、高密度針状ヘマタイト粒子の粒子内部に含有されている可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩を水洗して洗い出しておけば、それ以降の工程、例えば、後出する被覆処理工程において針状ヘマタイト粒子の粒子表面に可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩が付着しても水洗により容易に除去することができる。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

【補正方法】変更

【補正内容】

【0085】上述した通り、可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩が焼結防止剤を介在して粒子内部や粒子表面及び凝集物内部に強く結合されている高密度針状ヘマタイト粒子は、湿式粉碎して粗粒をほぐした後、スラリーのpH値を13以上に調整し、80℃以上の温度で加熱処理すると、アルカリ性水溶液が高密度針状ヘマタイト粒子の粒子内部まで十分浸透し、その結果、粒子内部や粒子表面及び凝集物内部に強く結合している焼結防止剤の結合力が徐々に弱まり、粒子内部や粒子表面及び凝集物内部から解離され、同時に水可溶性ナトリウム塩や水可溶性硫酸塩も水洗除去しやすくなるものと考えられる。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正内容】

【0086】磁気記録層中に分散されている鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕に伴う磁気特性の劣化が抑制される理由について、本発明者は、金属の腐蝕を促進する可溶性ナトリウム塩や可溶性硫酸塩等の可溶性分が高密度針状ヘマタイト粒子中に少ないこと及び針状ヘマタイト粒子自体の粉体pH値が8以上と高いことに起因して鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕の進行が抑制できたものと考えている。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正内容】

【0087】事実、本発明者は、後出の実施例及び比較例に示す通り、湿式粉碎後の高密度化された針状ヘマタイト粒子を80℃以上の温度、pH値が13未満のアルカリ水溶液で加熱処理した場合、湿式粉碎後の高密度化

された針状ヘマタイト粒子を80℃未満の温度、pH値が13以上のアルカリ水溶液で加熱処理した場合、高密度化された針状ヘマタイト粒子を湿式粉碎をすることなく粗粒を含んだままで80℃以上の温度下、pH値13以上のアルカリ性水溶液中で加熱処理した場合のいずれの場合にも、本発明の効果が得られないことから、可溶性分が少ないことと、粉体pH値が8以上であることの相乗効果により鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の腐蝕の進行が抑制できるという現象を確認している。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正内容】

【0091】粒子の長軸径の幾何標準偏差値(σg)は、下記の方法により求めた値で示した。即ち、上記拡大写真に示される粒子の長軸径を測定した値を、その測定値から計算して求めた粒子の実際の長軸径と個数から統計学的手法に従って対数正規確率紙上に横軸に粒子の長軸径を、縦軸に所定の長軸径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数(積算フルイ下)を百分率でプロットする。そして、このグラフから粒子の個数が50%及び84.13%のそれぞれに相当する長軸径の値を読みとり、幾何標準偏差値(σg) = 積算フルイ下84.13%における長軸径/積算フルイ下50%における長軸径(幾何平均径)に従って算出した値で示した。幾何標準偏差値が1に近い程、粒子の長軸径の粒度分布が優れていることを意味する。

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正内容】

【0093】針状ヘマタイト粒子の高密度化の程度は、前述した通り、 S_{BET}/S_{TEM} で示した。ここで、 S_{BET} は、上記BET法により測定した比表面積の値である。 S_{TEM} は、前記電子顕微鏡写真から測定した粒子の平均長軸径 l cm、平均短軸径 w cmを用いて粒子を直方体と仮定して下記式に従って算出した値である。

$$S_{TEM} (m^2/g) = [(4lw + 2w^2) / (lw^2 \cdot \rho_0)] \times 10^{-4}$$

(但し、 ρ_0 はヘマタイトの真比重であり、 $5.2 g/cm^3$ を用いた。)

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0101

【補正方法】変更

【補正内容】

【0101】磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業株式会社製)を使用し、外部磁場10kOeまでかけて測定した。

【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0103

【補正方法】変更

【補正内容】

【0103】磁気シートの光透過率は、「光電分光光度計UV-2100」(株式会社島津製作所製)を用いて測定した線吸収係数で示した。線吸収係数は次式で定義され、値が大きいく、光を透しにくいことを示す。

$$\text{線吸収係数} (\mu m^{-1}) = \{ \ln(1/t) \} / FT$$

t : $\lambda = 900 nm$ における光透過率(%)

FT : 測定に用いたフィルムの塗膜組成物層の厚み(μm)

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

【補正方法】変更

【補正内容】

【0108】次に、低密度針状ヘマタイト粒子粉末650gをセラミック製の回転炉に投入し、回転駆動させながら空気中650℃で10分間熱処理を行い、脱水孔の封孔処理を行った。高密度化された針状ヘマタイト粒子は、平均長軸径が0.148 μm 、平均短軸径が0.0217 μm 、軸比が6.82:1、BET比表面積値(S_{BET})が53.1 m^2/g 、高密度化の程度 S_{BET}/S_{TEM} が1.40、可溶性ナトリウム塩の含有量がNa換算で1386ppm、可溶性硫酸塩の含有量がSO₄換算で2739ppm、粉体pH値が5.6及び幾何標準偏差値が1.34であった。また、針状ヘマタイト粒子中に含まれるSiO₂量が0.95wt%であった。

【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0116

【補正方法】変更

【補正内容】

【0116】得られた針状ヘマタイト粒子を含む塗料を厚さ14 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーションャーを用いて55 μm の厚さに塗布し、次いで、乾燥させることにより非磁性下地層を形成した。非磁性下地層の厚みは3.5 μm であった。